

DAYANE ROSALYN IZIDORO

**INFLUÊNCIA DO PRÉ-TRATAMENTO COM ULTRA-SOM E DA SECAGEM NAS
PROPRIEDADES QUÍMICAS, FÍSICAS E FUNCIONAIS DO AMIDO DE BANANA
VERDE**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção de título de doutor em Tecnologia de Alimentos.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Agnes de Paula Scheer

Co-Orientador: Prof. Dr. Charles W. I. Haminiuk

CURITIBA

2011

I98i

Izidoro, Dayane Rosalyn

Influência do pré-tratamento com ultra-som e da secagem nas propriedades químicas, físicas e funcionais do amido de banana verde [manuscrito] / Dayane Rosalyn Izidoro. – Curitiba, 2011.

201f. . : il. [algumas color.] ; 30 cm.

Impresso.

Tese (doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Alimentos, 2011.

Orientadora: Dra. Agnes de Paula Scheer -- Co-orientador: Dr. Charles W. I. Haminiuk.

Inclui Bibliografia.


1. Banana (*Musa cavendish*). 2. Amido. I. Universidade Federal do Paraná. II. Scheer, Agnes de Paula. III. Haminiuk, Charles W.I. IV. Título.

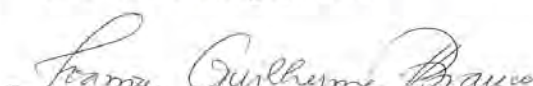
CRB/9-1585

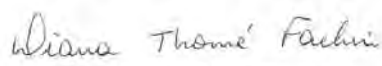
DAYANE ROSALYN IZIDORO

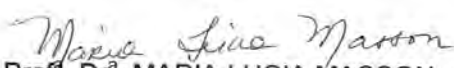
**INFLUÊNCIA DA SECAGEM E DA APLICAÇÃO DE ULTRA-SOM
NAS PROPRIEDADES DO AMIDO DE BANANA (*Musa
Cavendish*) VERDE**


Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de
Doutor no Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de
Alimentos, da Universidade Federal do Paraná, pela Comissão
formada pelos professores:


Orientadora: Prof.^a. Dr.^a. AGNES DE PAULA SCHEER
Setor de Tecnologia, UFPR


Prof.^a. Dr.^a. IVANISE GUILHERME BRANCO
Faculdade de Ciências e Letras de Assis, UNESP


Prof.^a. Dr.^a. DIANA THOMÉ FACHIN
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, PUCPR


Prof.^a. Dr.^a. MARIA LUCIA MASSON
Setor de Tecnologia, UFPR


Prof.^a. Dr.^a. LUCIANA IGARASHI MAFRA
Setor de Tecnologia, UFPR

Curitiba, 28 de fevereiro de 2011.

***À Deus, ao meu amor, à minha família e aos
meus verdadeiros amigos....
Não existe maior felicidade de ter Vocês
sempre comigo, lado a lado, energia positiva
que me deu entusiasmo para poder através do
meu trabalho contribuir com os avanços da
comunidade científica...***

AGRADECIMENTOS

À Deus que me deu força e sabedoria em todos os momentos dessa jornada.
Ao meu marido Cláudio Antônio Plochanski pelo seu amor, compreensão, grande ajuda, excelentes conselhos e por estar sempre ao meu lado. Te amo!

Aos meus pais Sérgio Francisco Izidoro e Reni de Fátima Izidoro: vocês sempre foram e sempre serão meu maior orgulho e inspiração! Ao meu irmãozinho gênio Vênnyton Nathan Leandro Izidoro por todo incentivo e carinho.

À minha orientadora e amiga Prof^a. Dr^a. Agnes de Paula Scheer, que é um grande exemplo a ser seguido de dedicação e profissionalismo.

À Prof^a. Dr^a. Maria-Rita Sierakowski, obrigada pelas ideias e todo suporte no BioPol.
Ao meu co-orientador e meu primo querido Prof. Dr. Charles W. Isidoro Haminiuk, sua ajuda, suas mensagens e telefonemas de madrugada foram fundamentais! À sua esposa Giselle Maciel (*high school best friends...* não inventamos o post-it, mas nossa amizade é pra sempre)

Aos professores membros da banca: Prof^a. Dr^a. Carmem Lúcia de Oliveira Petkowicz, Prof^a. Dr^a. Diana Thomé Fachin, Prof^a. Dr^a. Ivanise Guilherme Branco, Prof^a. Dr^a. Luciana Igarashi Mafra, Prof^a. Dr^a. Maria Lúcia Masson e Prof^a. Dr^a. Maria-Rita Sierakowski, muito obrigada por aceitarem fazer parte desse trabalho.

À bolsista de iniciação científica Alessandra Pauka.

Ao meu amigo Bogdan Demczuk Junior: graduação, mestrado e doutorado juntos... muito obrigada por divertir, alegrar, animar e amparar esse grande período de estudo e trabalho intenso....

Às minhas amigas de infância e madrinhas de casamento: Andréa Silvestre (a amiga mais velha, experiente e conselheira...), Érika Gralak (a amiga café-com-leite e comadre), Luciane Nascimento (mesmo em Portugal esteve sempre presente), Charlene Cristina Godoy da Silva (amiga de ensino médio, faculdade e trabalho em Paranavaí, isso que é parceria...), Rosângela Nascimento (a amiga maluca) e Beatriz Cardoso (a amiga maluca 2) unidas para sempre, obrigada por tudo!

À amiga Maria de Fátima de Oliveira Negre, pela divertida companhia em parte dessa jornada.

Aos colegas de doutorado (minha turma): Kleber, Ivana, Marli e Maurício e aos colegas do PPGTA: Fabiane, Vitor, Felipe, Silvana, Cássia e Catiê.

Ao setor de Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação da Nutrimental: Adilso Garcia Ritta: obrigada capricorniano, pela importante ajuda na redação do meu trabalho e grande apoio moral nos vários finais de semana e noites “em tese”..... À minha amigona: Talita Damaris C. Orizzi, obrigada amiga por me apoiar e me acompanhar em todas as horas (trabalho, shake, pilbra...) realmente somos a dupla dinâmica!

Às minhas amigas: Karla de Almeida Luiz, amizade que se fortificou ainda mais em fase de grandes mudanças, Ângela Haas Dias, minha querida amigona VIP, Simone

Bueno Vida, amiga de tantas manias em comum, Lisandra P. Camargo, sempre engraçadinha, Patrícia Cocato, me deixando sempre bonita... enfim, agradeço muito aos queridíssimos amigos: Gilberto Pallú, Rubiele Calixto, Cristiane Gurczakowski, Juliana Guimarães, Juliana Macedo (com as suas pérolas), Adriani de Lima, Sara Moreira, Maria Antonela, Maria Nogueira, Ana Paula Maito, Mário Mendes e Larissa

Miasaki, obrigada pelo apoio e paciência com minhas ausências e brincadeiras...

Agradeço também ao importante apoio e estímulo no desenvolvimento do meu trabalho à Dr^a. Sílvia Deboni Dutkosky, Luiz Sérgio Valle e João Alberto Bordignon.

À família Izidoro, Machado, Ramos, Eidan e Plocharski!!! AMO!

Às minhas duas afilhadas Sarah e Taine, e à minha vózinha Geni...

Aos meus sogrinhos queridos Antônio e Teresinha Plocharski e aos cunhados Carla, Carlos, Carina e tia Zana...minha família curitibana, apoio fundamental!

Ademir Izidoro, obrigada por ter me levado ao bananal mais lindo de Santa Catarina.

Eliane Cristina Muller, parabéns pelo trabalho desenvolvido na Associação do Bananicultores e obrigada pelo acompanhamento em Corupá...

Ao laboratório de Biopolímeros do Departamento de Química da UFPR, pela acolhida, e em especial ao colega Clayton Fernandes de Souza.

Ao Centro de Microscopia Eletrônica (CME), ao Laboratório de Rochas e Minerais (LAMIR) da UFPR, ao Centro Universitário Positivo (UNICEMP) e ao Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos (CEPPA).

OBRIGADA!!!

SUMÁRIO

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS.....	X
LISTA DE ILUSTRAÇÕES.....	XIII
LISTA DE TABELAS.....	XVII
ABSTRACT	XX
CAPÍTULO I	21
1 INTRODUÇÃO	21
CAPÍTULO II	24
2 OBJETIVO GERAL	24
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	24
CAPÍTULO III	26
3 REVISÃO DA LITERATURA.....	26
3.1 BANANA.....	26
3.2 BANANA VERDE	28
3.3 AMIDO	31
3.3.1 AMIOLOSE E AMILOPECTINA.....	33
3.3.2 AMIDO RESISTENTE	38
3.3.3 SOLUBILIDADE E PODER DE INCHAMENTO DOS GRÂNULOS	42
3.3.4 GELATINIZAÇÃO DO AMIDO	43
3.3.5 RETROGRADAÇÃO	45
3.3.6 PROPRIEDADES TÉRMICAS DO AMIDO	45
3.3.6.1 Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA).....	45
3.3.6.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	47
3.3.7 PROPRIEDADES REOLÓGICAS DO AMIDO	49
3.3.7.1 Fluidos Newtonianos e não-Newtonianos.....	51
3.3.7.2 Modelos reológicos	54
3.3.7.3 Comportamento viscoelástico.....	57
3.3.8 PROPRIEDADES HIGROSCÓPICAS DO AMIDO.....	61
3.3.9 AMIDO MODIFICADO E SUAS APLICAÇÕES NA INDÚSTRIA	68
3.3.9.1 Modificação do amido com aplicação de ultra-som	72
CAPÍTULO IV.....	77

4 MATERIAL E MÉTODOS	77
4.1 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA (BANANA VERDE)	77
4.2 EXTRAÇÃO DO AMIDO DE BANANA VERDE	79
4.3 APLICAÇÃO DO ULTRA-SOM	82
4.4 PROCESSO DE SECAGEM DO AMIDO	83
4.5 COMPOSIÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO AMIDO	84
4.5.1 Determinação da amilose	85
4.5.2 Determinação do amido resistente	85
4.6 SOLUBILIDADE, PODER DE INCHAMENTO E CAPACIDADE DE ABSORÇÃO DE ÁGUA	87
4.7 SINÉRESE	88
4.8 CLARIDADE DA PASTA	88
4.9 DIFRATOMETRIA POR RAIOS X	89
4.10 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	91
4.11 MICROSCOPIA ÓPTICA	91
4.12 MASSA MOLECULAR MÉDIA (M _w)	91
4.13 DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DAS PARTÍCULAS	93
4.14 ANÁLISES TÉRMICAS	95
4.14.1 Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA)	95
4.14.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	96
4.15 COMPORTAMENTO REOLÓGICO ESTACIONÁRIO	97
4.16 COMPORTAMENTO REOLÓGICO – REGIME OSCILATÓRIO	99
4.16.1 Varredura de temperatura e tempo	100
4.17 COMPORTAMENTO HIGROSCÓPICO	100
4.18 ANÁLISE ESTATÍSTICA	102
CAPÍTULO V	103
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	103
5.1 MATURAÇÃO DA BANANA VERDE	103
5.2 COMPOSIÇÃO FÍSICO-QUÍMICA	104
5.3 SOLUBILIDADE, PODER DE INCHAMENTO E CAPACIDADE DE ABSORÇÃO DE ÁGUA	108
5.4 SINÉRESE	114
5.5 CLARIDADE DE PASTA	116
5.6 DIFRACTOMETRIA DE RAIOS-X	117
5.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (M.E.V.)	123

5.8 MICROSCOPIA OPTICA.....	125
5.9 MASSA MOLECULAR MÉDIA (Mw).....	127
5.10 DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DAS PARTÍCULAS	128
5.11 ANÁLISES TÉRMICAS	132
5.11.1 Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA).....	132
5.11.2 Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC	138
5.12 COMPORTAMENTO REOLÓGICO NÃO-OSCILATÓRIO (CURVAS DE FLUXO).....	142
5.12.1 Viscosidade Aparente	148
5.13 COMPORTAMENTO REOLÓGICO OSCILATÓRIO	150
5.14 COMPORTAMENTO HIGROSCÓPICO	162
6 CONCLUSÕES	169
REFERÊNCIAS	175
ANEXOS	198
ANEXO 1	198
ANEXO 2	199

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AMG	Amiloglicosidase
ANOVA	Análise de Variância
AR	Amido resistente
a_w	Atividade de água
BET	Brunauer, Emmet e Teller (modelo de ajuste de isothermas)
BioPol	Laboratório de Biopolímeros – Departamento de Química/UFPR
CAA	Capacidade de absorção de água
CEASA	Centrais de Abastecimento S.A.
DP	Desvio Padrão
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
DTA	Análise Térmica Diferencial
DTG	Termogravimetria Derivada
ΔE	Absorbância obtida – cálculo de AR
E	Amido de banana verde seco em estufa
ERM	Erro Relativo Médio
ES	Amido de banana verde com pré-tratamento com ultra-som e seco em estufa
F	Conversão da absorbância para microgramas – cálculo de AR
G	Módulo de cisalhamento
G^*	Módulo de cisalhamento complexo
G'	Módulo de cisalhamento de armazenamento ou elástico
G''	Módulo de cisalhamento de perda ou viscoso
GAB	Van Den Berg e Bruin (modelo de ajuste de isothermas)
GOPOD	Glucose oxidase/peroxidase (reagente)
K	Coeficiente de consistência (Pa.s)
K, a	constantes da equação de Mark-Houwink-Sakurada
KI	Iodeto de potássio
K_H	Coeficiente de consistência (Pa.s ⁿ)
Hz	Hertz
LAMIR	Laboratório de Análise de Minerais e Rochas
$M_{\text{sob. seco}}$	Massa do sobrenadante seco

$M_{\text{precipitado}}$	Massa de precipitado
M.E.V	Microscopia Eletrônica de Varredura
m/v	massa/volume
η	Viscosidade newtoniana (mPa.s)
η^*	Viscosidade dinâmica (mPa.s)
η_{ap}	Viscosidade aparente (mPa.s)
η_r	Viscosidade relativa
ω	Frequência de oscilação (rad/s)
n	Índice de comportamento do fluido (adimensional)
N	Newton
Oswin	Modelo de ajuste de isotermas
Peleg	Modelo de ajuste de isotermas
P.I.	Poder de inchamento
R^2	Coeficiente de determinação
RPM	Rotações por minuto
SQR	Soma do Quadrado dos Resíduos
S(%)	Solubilidade
S	Amido de banana verde seco <i>spray dryer</i>
SS	Amido de banana verde com pré-tratamento com ultra-som e seco em <i>spray dryer</i>
Smith	Modelo de ajuste de isotermas
T%	Percentual de transmitância
Tan δ	Tangente de delta
TG	Termogravimetria
T_i	Temperatura inicial de gelatinização (°C)
T_p	Temperatura de gelatinização ou temperatura de pico (°C)
T_f	Temperatura final de gelatinização ou de complexação (°C)
τ	Tensão de cisalhamento (Pa)
τ_o	Tensão inicial (Pa)
τ_{OH}	Tensão de cisalhamento inicial (Pa)
γ	Taxa de cisalhamento (s ⁻¹)
δ	Ângulo de fase
U_{eq}	Umidade de equilíbrio (% base seca)

UFPR	Universidade Federal do Paraná
URE	Umidade relativa de equilíbrio
W	Massa em base seca da amostra analisada – cálculo de AR
X_m	Umidade na monocamada molecular
χ^2	Qui-quadrado

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1 – CLASSIFICAÇÃO DA BANANA DE ACORDO COM A ESCALA DE MATURAÇÃO.....	29
FIGURA 2 – SEÇÃO DA ESTRUTURA LINEAR DA AMIOSE.....	34
FIGURA 3 – SEÇÃO DA ESTRUTURA RAMIFICADA DA AMILOPECTINA.....	34
FIGURA 4 – DIAGRAMA DA ESTRUTURA MOLECULAR DA AMILOPECTINA EM FORMA DE CACHOS (CLUSTERS).....	35
FIGURA 5 – ORGANIZAÇÃO DO GRÂNULO DE AMILOPECTINA.....	36
FIGURA 6 – ESQUEMA DA ESTRUTURA DO <i>BLOCKLET</i> NO GRÂNULO DE AMIDO.....	38
FIGURA 7 – GRÂNULOS DE AMIDO EM SUSPENSÃO, EM PROCESSOS TÉRMICOS.....	44
FIGURA 8 – ESCOAMENTO DE FLUIDO ENTRE DUAS PLACAS PARALELAS (REGIME LAMINAR).....	50
FIGURA 9 – CURVAS DE FLUXO PRA OS FLUIDOS NÃO-NEWTONIANOS.....	52
FIGURA 10 – DISPERSÕES EM REPOUSO E ESCOANDO ATRAVÉS DE UM TUBO.....	53
FIGURA 11 – DIFERENÇA DA RESPOSTA AO CISALHAMENTO DE FLUIDOS VISCOSOS E VISCOELÁSTICOS.....	58
FIGURA 12 – DEMONSTRAÇÃO GEOMÉTRICA DOS MÓDULOS: COMPLEXO, ELÁSTICO E VISCOSO.....	59
FIGURA 13 – RESPOSTA TÍPICA DE UMA VARREDURA DE DEFORMAÇÃO OU TENSÃO MOSTRANDO A REGIÃO VISCOELÁSTICA LINEAR DEFINIDA PELO VALOR CRÍTICO DO PARÂMETRO DE VARREDURA.....	60
FIGURA 14 – VARIABILIDADE DE ISOTERMAS DE SORÇÃO DE ÁGUA EM ALIMENTOS.....	62
FIGURA 15 – ZONAS CARACTERÍSTICAS DE ISOTERMA DE SORÇÃO EM UM ALIMENTO.....	63
FIGURA 16 – TIPOS DE ISOTERMAS DESCRITOS POR BRUNAUER, EMMET E TELLER EM 1983.....	65
FIGURA 17 – EQUIPAMENTO GERADOR DE ULTRA-SOM COM SISTEMA DE PROBE.....	74
FIGURA 18 – BANANAS VERDES NA CÂMARA DE MATURAÇÃO (CEASA-PR).....	77
FIGURA 19 – DETERMINAÇÃO DA TEXTURA DA BANANA VERDE.....	78
FIGURA 20 – ETAPAS DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO DO AMIDO DE BANANA VERDE.....	80
FIGURA 21 – ILUSTRAÇÃO PROCESSO DE EXTRAÇÃO DO AMIDO DE BANANA VERDE.....	80
FIGURA 22 – APARELHO DE ULTRA-SOM E APLICAÇÃO NA SOLUÇÃO.....	82
FIGURA 23 – PROCESSO DE SECAGEM DOS AMIDOS (ESTUFA E <i>SPRAY DRYER</i>) E PRODUTOS OBTIDOS.....	84

FIGURA 24 – FLUXOGRAMA PARA DETERMINAÇÃO DO AMIDO RESISTENTE	86
FIGURA 25 – DIFRATOMETRIA DE RAIO-X	89
FIGURA 26 – ESQUEMA DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X EM UMA REDE CRISTALINA. LEI DE BRAGG: $n\lambda = 2d\sin\theta$	90
FIGURA 27 – DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DE UM GRANULÔMETRO A LASER.....	94
FIGURA 28 – DETERMINAÇÃO DO TAMANHO DAS PARTÍCULAS	95
FIGURA 29 – ANALISADOR TERMOGRAVIMÉTRICO (TERMOBALANÇA) E COMPARTIMENTO PARA OS CADINHOS.....	96
FIGURA 30 – MICROCALORÍMETRO E PORTA-AMOSTRAS.....	97
FIGURA 31 – REÔMETRO HAAKE RHEOSTRESS.....	98
FIGURA 32 – SOLUBILIDADE DO AMIDO DE BANANA VERDE SECO EM ESTUFA, <i>SPRAY DRYER</i> , COM E SEM PRÉ-TRATAMENTO COM ULTRA-SOM, COM O AUMENTO DA TEMPERATURA.....	109
FIGURA 33 – PODER DE INCHAMENTO (PI) DO AMIDO DE BANANA VERDE SECO EM ESTUFA, <i>SPRAY DRYER</i> , COM E SEM PRÉ-TRATAMENTO COM ULTRA-SOM	111
FIGURA 34 – CAPACIDADE DE ABSORÇÃO DE ÁGUA (CAA) DO AMIDO DE BANANA VERDE SECO EM ESTUFA, <i>SPRAY DRYER</i> , COM E SEM PRÉ-TRATAMENTO COM ULTRA- SOM.....	112
FIGURA 35 – DIFRACTOGRAMA DE RAIO-X PARA AMIDO DE BANANA VERDE SECO EM ESTUFA (E). (TIPO B).....	118
FIGURA 36 – DIFRACTOGRAMA DE RAIO-X PARA AMIDO DE BANANA VERDE SECO EM <i>SPRAY DRYER</i> (S).(TIPO C).....	118
FIGURA 37 – DIFRACTOGRAMA DE RAIO-X PARA AMIDO DE BANANA VERDE SECO EM ESTUFA SUBMETIDO A PRÉ-TRATAMENTO COM ULTRA-SOM (ES) (TIPO B)....	119
FIGURA 38 – DIFRACTOGRAMA DE RAIO-X PARA AMIDO DE BANANA VERDE SECO EM <i>SPRAY DRYER</i> SUBMETIDO A PRÉ-TRATAMENTO COM ULTRA-SOM (SS) (TIPO C).	119
FIGURA 39 – PRINCIPAIS PICOS DE INTENSIDADE DE DIFRAÇÃO VERSUS VALOR DE ESPAÇAMENTO (d) PARA AS AMOSTRAS DE AMIDO DE BANANA VERDE	122
FIGURA 40 – MICROGRAFIA DOS GRÂNULOS DE AMIDO DE BANANA VERDE OBTIDOS POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV), AUMENTO DE 500X.....	123
FIGURA 41 – MICROGRAFIA DOS GRÂNULOS DE AMIDO DE BANANA VERDE, OBTIDOS POR MICROSCOPIA ÓPTICA A UM AUMENTO DE 400X.	126
FIGURA 42 – DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULAS PARA O AMIDO SECO EM ESTUFA (E).	129
FIGURA 43 – DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULAS PARA O AMIDO SECO EM <i>SPRAY DRYER</i> (S).	129

FIGURA 44 – DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULAS PARA O AMIDO SONICADO E SECO EM ESTUFA (ES).....	130
FIGURA 45 – DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULAS PARA O AMIDO SONICADO E SECO EM <i>SPRAY DRYER</i> (SS).....	130
FIGURA 46 – COMPORTAMENTO TÉRMICO DO AMIDO SECO EM ESTUFA (E).....	134
FIGURA 47 – COMPORTAMENTO TÉRMICO DO AMIDO SECO EM <i>SPRAY DRYER</i> (S).....	135
FIGURA 48 – COMPORTAMENTO TÉRMICO DO AMIDO COM PRÉ-TRATAMENTO COM ULTRA-SOM E SECO EM ESTUFA (ES).....	136
FIGURA 49 – COMPORTAMENTO TÉRMICO DO AMIDO COM PRÉ-TRATAMENTO COM ULTRA-SOM E SECO EM <i>SPRAY DRYER</i> (SS).....	137
FIGURA 50 – CURVA DE DSC PARA O AMIDO SECO EM ESTUFA (E).....	139
FIGURA 51 – CURVA DE DSC PARA O AMIDO SECO EM <i>SPRAY DRYER</i> (S).....	139
FIGURA 52 – CURVA DE DSC PARA O AMIDO COM PRÉ-TRATAMENTO COM ULTRA-SOM E SECO EM ESTUFA (ES).....	140
FIGURA 53 – CURVA DE DSC PARA O AMIDO COM PRÉ-TRATAMENTO COM ULTRA-SOM E SECO EM <i>SPRAY DRYER</i> (SS).....	140
FIGURA 54 – CURVAS DE FLUXO PARA OS AMIDOS DE BANANA VERDE AJUSTADAS PELO MODELO DE HERSCHEL-BULKLEY NA TEMPERATURA DE 25°C, NA CONCENTRAÇÃO DE 5%.....	143
FIGURA 55 – CURVAS DE FLUXO PARA OS AMIDOS DE BANANA VERDE AJUSTADAS PELO MODELO DE HERSCHEL-BULKLEY NA TEMPERATURA DE 60°C, NA CONCENTRAÇÃO DE 5%.....	143
FIGURA 56 – CURVAS DE FLUXO PARA O AMIDO DE BANANA VERDE SECO EM ESTUFA, <i>SPRAY DRYER</i> , COM E SEM PRÉ-TRATAMENTO COM ULTRA-SOM NAS TEMPERATURAS DE 25°C E 60°C.....	147
FIGURA 57 – VISCOSIDADE APARENTE DO AMIDO DE BANANA VERDE SECO EM ESTUFA, <i>SPRAY DRYER</i> , COM E SEM PRÉ-TRATAMENTO COM ULTRA-SOM, CALCULADA PELO MODELO DE HERSCHEL-BULKLEY PARA OS AMIDOS A 25°C.....	149
FIGURA 58 – VISCOSIDADE APARENTE DO AMIDO DE BANANA VERDE SECO EM ESTUFA, <i>SPRAY DRYER</i> , COM E SEM PRÉ-TRATAMENTO COM ULTRA-SOM, CALCULADA PELO MODELO DE HERSCHEL-BULKLEY PARA OS AMIDOS A 60°C.....	149
FIGURA 59 – VARREDURA DE TENSÃO PARA DETERMINAÇÃO DA REGIÃO VISCOELÁSTICA DO AMIDO DE BANANA VERDE SECO EM ESTUFA (E) NA TEMPERATURA DE 25°C.....	151
FIGURA 60 – VARREDURA DE TENSÃO PARA DETERMINAÇÃO DA REGIÃO VISCOELÁSTICA DO AMIDO DE BANANA VERDE SECO EM <i>SPRAY DRYER</i> (S) NA TEMPERATURA DE 25°C.....	151
FIGURA 61 – VARREDURA DE TENSÃO PARA DETERMINAÇÃO DA REGIÃO VISCOELÁSTICA DO AMIDO DE BANANA VERDE COM PRÉ-TRATAMENTO COM ULTRA-SOM SECO EM ESTUFA (ES) NA TEMPERATURA DE 25°C.....	152

FIGURA 62 – VARREDURA DE TENSÃO PARA DETERMINAÇÃO DA REGIÃO VISCOELÁSTICA DO AMIDO DE BANANA VERDE COM PRÉ-TRATAMENTO COM ULTRA-SOM E SECO EM <i>SPRAY DRYER</i> (SS) NA TEMPERATURA DE 25°C	152
FIGURA 63 – VARREDURA DE FREQUÊNCIA A 25 °C DO AMIDO DE BANANA VERDE SECO EM ESTUFA (E). G' (MÓDULO DE ARMAZENAMENTO), G'' (MÓDULO DE PERDA). ..	153
FIGURA 64 – VARREDURA DE FREQUÊNCIA A 25°C DO AMIDO DE BANANA VERDE SECO EM <i>SPRAY DRYER</i> (S). G' (MÓDULO DE ARMAZENAMENTO), G'' (MÓDULO DE PERDA).	154
FIGURA 65 – VARREDURA DE FREQUÊNCIA A 25°C DO AMIDO DE BANANA VERDE COM PRÉ-TRATAMENTO COM ULTRA-SOM SECO EM ESTUFA (ES). G' (MÓDULO DE ARMAZENAMENTO), G'' (MÓDULO DE PERDA).	154
FIGURA 66 – VARREDURA DE FREQUÊNCIA A 25°C DO AMIDO DE BANANA VERDE COM PRÉ-TRATAMENTO COM ULTRA-SOM SECO EM <i>SPRAY DRYER</i> (SS). G' (MÓDULO DE ARMAZENAMENTO), G'' (MÓDULO DE PERDA).	155
FIGURA 67 – GRÁFICO DE COX-MERZ PARA O GÉIS DE AMIDO DE BANANA VERDE A 25°C	157
FIGURA 68 – EFEITO DA TEMPERATURA (AQUECIMENTO) NOS GÉIS DE AMIDO DE BANANA VERDE.....	159
FIGURA 69 – EFEITO DA TEMPERATURA (RESFRIAMENTO) NOS GÉIS DE AMIDO DE BANANA VERDE.....	160
FIGURA 70 – EFEITO DO TEMPO DE CISALHAMENTO NOS GÉIS DE AMIDO DE BANANA VERDE.....	161
FIGURA 71 – ISOTERMA DE ADSORÇÃO PARA O AMIDO SECO EM ESTUFA (E) AJUSTADO PELO MODELO DE GAB (VAN DEN BERG E BRUIN).....	162
FIGURA 72 – ISOTERMA DE ADSORÇÃO PARA O AMIDO SECO EM <i>SPRAY DRYER</i> (S) AJUSTADO PELO MODELO DE GAB (VAN DEN BERG E BRUIN).	163
FIGURA 73 – ISOTERMA DE ADSORÇÃO PARA O AMIDO SONICADO E SECO EM ESTUFA (ES) AJUSTADO PELO MODELO DE GAB (VAN DEN BERG E BRUIN)	163
FIGURA 74 – ISOTERMA DE ADSORÇÃO PARA O AMIDO SONICADO E SECO EM <i>SPRAY DRYER</i> (SS) AJUSTADO PELO MODELO DE GAB (VAN DEN BERG E BRUIN)	164

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA BANANA MADURA POR 100 g.....	28
TABELA 2 – TEORES DE AMIDO (%) E AÇÚCARES TOTAIS (%) DO AMIDO DE BANANA EM DIFERENTES ESCALAS DE MÁTURAÇÃO, CLASSIFICADAS PELA COR DA CASCA.	30
TABELA 3 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE AMIDOS DE DIFERENTES FONTES	32
TABELA 4 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO AMIDO DE BANANA VERDE OBTIDO POR DIFERENTES AUTORES	33
TABELA 5 – AMIDO TOTAL E AMIDO RESISTENTE EM ALGUNS PRODUTOS ALIMENTÍCIOS...	41
TABELA 6 – PROPRIEDADES TÉRMICAS DE AMIDOS DE DIFERENTES FONTES	48
TABELA 7 – MODELOS DE AJUSTE DAS ISOTERMAS DE SORÇÃO DE ÁGUA.....	67
TABELA 8 – TIPOS DE MODIFICAÇÃO DO AMIDO E TÉCNICAS DE PREPARAÇÃO	70
TABELA 9 – EQUAÇÕES PARA OBTENÇÃO DA VISCOSIDADE INTRÍNSECA	93
TABELA 10 – UMIDADE RELATIVA E SOLUÇÃO DE SAIS	101
TABELA 11 – MODELOS DE AJUSTE DE ISOTERMAS DE SORÇÃO DE ÁGUA	101
TABELA 12 – CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS E FIRMEZA DA BANANA VERDE (<i>Musa cavendish</i>) EM COMPARAÇÃO COM OUTROS AUTORES	103
TABELA 13 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO AMIDO DE BANANA VERDE SECO EM ESTUFA, <i>SPRAY DRYER</i> , COM E SEM PRÉ-TRATAMENTO COM ULTRA-SOM	105
TABELA 14 – COMPARAÇÃO DE MÉDIAS PARA SOLUBILIDADE DO AMIDO DE BANANA VERDE SECO EM ESTUFA, <i>SPRAY DRYER</i> , COM E SEM PRÉ-TRATAMENTO COM ULTRA-SOM	108
TABELA 15 – COMPARAÇÃO DE MÉDIAS PARA PODER DE INCHAMENTO (PI) DO AMIDO DE BANANA VERDE SECO EM ESTUFA, <i>SPRAY DRYER</i> , COM E SEM PRÉ-TRATAMENTO COM ULTRA-SOM.....	111
TABELA 16 – COMPARAÇÃO DE MÉDIAS PARA CAPACIDADE DE ABSORÇÃO DE ÁGUA (CAA) DO AMIDO DE BANANA VERDE SECO EM ESTUFA, <i>SPRAY DRYER</i> , COM E SEM PRÉ-TRATAMENTO COM ULTRA-SOM	112
TABELA 17 – COMPARAÇÃO DE MÉDIAS PARA SINÉRESE DO AMIDO DE BANANA VERDE SECO EM ESTUFA, <i>SPRAY DRYER</i> , COM E SEM PRÉ-TRATAMENTO COM ULTRA-SOM	114
TABELA 18 – COMPARAÇÃO DE MÉDIAS PARA A TRANSMITÂNCIA (%) DO AMIDO DE BANANA VERDE SECO EM ESTUFA, <i>SPRAY DRYER</i> , COM E SEM PRÉ-TRATAMENTO COM ULTRA-SOM	116
TABELA 19 – DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DAS PARTÍCULAS E DIÂMETRO MÉDIO DAS AMOSTRAS DE AMIDO DE BANANA VERDE	131

TABELA 20 – VARIAÇÃO DA FORMA E TAMANHO DE GRÂNULOS DE AMIDO	132
TABELA 21 – AVALIAÇÕES DAS CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DOS AMIDOS DE BANANA VERDE	133
TABELA 22 – CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC) PARA O AMIDO DE BANANA VERDE.	141
TABELA 23 – PARÂMETROS REOLÓGICOS AJUSTADOS PELO MODELO DE HERSCHEL-BULKLEY PARA O AMIDO DE BANANA VERDE SECO EM ESTUFA, <i>SPRAY DRYER</i> , COM E SEM PRÉ-TRATAMENTO COM ULTRA-SOM, NA TEMPERATURA DE 25°C.....	145
TABELA 24 – PARÂMETROS REOLÓGICOS AJUSTADOS PELO MODELO DE HERSCHEL-BULKLEY PARA O AMIDO DE BANANA VERDE SECO EM ESTUFA, <i>SPRAY DRYER</i> , COM E SEM PRÉ-TRATAMENTO COM ULTRA-SOM, NA TEMPERATURA DE 60°C.....	145
TABELA 25 – PARÂMETROS DE AJUSTE OBTIDOS PELO MODELO DE GAB (VAN DEN BERG E BRUIN) APLICADOS AOS DADOS EXPERIMENTAIS PARA O AMIDO DE BANANA VERDE	166
TABELA 26 – PARÂMETROS DE AJUSTE OBTIDOS PELO MODELO DE PELEG APLICADOS AOS DADOS EXPERIMENTAIS PARA O AMIDO DE BANANA VERDE	166
TABELA 27 – PARÂMETROS DE AJUSTE OBTIDOS PELO MODELO DE (BRUNAUER, EMMET E TELLER) BET LINEARIZADO APLICADOS AOS DADOS EXPERIMENTAIS PARA O AMIDO DE BANANA VERDE	167
TABELA 28 – PARÂMETROS DE AJUSTE OBTIDOS PELO MODELO DE OSWIN LINEARIZADO APLICADOS AOS DADOS EXPERIMENTAIS PARA O AMIDO DE BANANA VERDE	167
TABELA 29 – PARÂMETROS DE AJUSTE OBTIDOS PELO MODELO DE SMITH APLICADOS AOS DADOS EXPERIMENTAIS PARA O AMIDO DE BANANA VERDE.	167

RESUMO

A produção brasileira de banana, confere ao país o lugar de quarto maior produtor mundial, sendo que elevadas perdas desde a colheita até a comercialização salientam a necessidade de se desenvolver tecnologias para melhor aplicação da fruta. A banana verde, possui elevado teor de amido com propriedades peculiares que podem ser de grande interesse industrial. Alterações na estrutura do amido visando estender a aplicabilidade, contribuíram para crescimento das técnicas de modificação. O presente trabalho teve como objetivo estudar a aplicação da técnica de ultra-som, visando modificar o amido de banana verde (*Musa cavendish*), previamente à secagem em estufa convencional e *spray dryer*, assim como avaliar as alterações das propriedades químicas, físicas e funcionais. O amido foi submetido ao pré-tratamento com ultra-som e a dois tipos de secagem. Suas propriedades foram comparadas ao controle (sem pré-tratamento e seco em estufa convencional). Foram realizadas análise de composição química, amilose e amido resistente, testes de solubilidade, poder de inchamento e capacidade de absorção de água, cristalinidade, sinerese e claridade da pasta. Com relação à morfologia e tamanho, foi realizado análise de microscopia eletrônica de varredura, microscopia óptica, distribuição do tamanho de partículas e massa molecular. Foram analisados o comportamento reológico estacionário e oscilatório, assim como temperatura de gelatinização e decomposição, além do estudo da higroscopicidade dos amidos. O amido seco em estufa (E) foi o que apresentou maior quantidade de amido resistente (80%) comparado aos demais, no entanto, obteve menor solubilidade, poder de inchamento e capacidade de absorção de água. Apresentou padrão de difração tipo B, necessitou de maior quantidade de energia para gelatinizar e obteve a maior temperatura de gelatinização. Além disso, seu comportamento foi não-Newtoniano pseudoplástico, como os demais, porém obteve maior tensão inicial e coeficiente de consistência. Formou gel forte, com estabilidade ao aquecimento e instabilidade ao resfriamento. Apresentou maior higroscopicidade diferindo significativamente dos demais. O amido seco em *spray dryer* (S) obteve 68% de amido resistente, obteve melhor solubilidade, poder de inchamento e capacidade de absorção de água que o amido (E). Apresentou padrão de difração tipo C. Teve menor entalpia e menor temperatura de gelatinização que o amido (E). Apresentou comportamento não-Newtoniano pseudoplástico, formou gel forte, com estabilidade ao aquecimento e instabilidade ao resfriamento. O amido com pré-tratamento com ultra-som e seco em estufa (ES) obteve 66% de amido resistente. Obteve melhor solubilidade, poder de inchamento e capacidade de absorção de água que o amido (E). Apresentou padrão de difração tipo B, teve menor entalpia e menor temperatura de gelatinização que o amido (E). Apresentou comportamento não-Newtoniano pseudoplástico, formou gel forte, com estabilidade ao aquecimento e ao resfriamento. O amido com pré-tratamento com ultra-som e seco em *spray dryer* (SS) obteve 57% de amido resistente. Foi o que apresentou melhor solubilidade, poder de inchamento e capacidade de absorção de água. Apresentou padrão de difração tipo C, formou agregados, visíveis por microscopia, e por isso obteve a maior massa molecular que os demais. Teve menor entalpia e menor temperatura de gelatinização. Apresentou comportamento não-Newtoniano pseudoplástico, formou gel forte, com estabilidade ao aquecimento e ao resfriamento.

Palavras chave: banana verde, amido, *spray dryer*, ultra-som

ABSTRACT

The Brazilian production of banana, gives the country the fourth largest producer in the world rank, large quantities are lost from harvest to marketing, which emphasizes the need to develop technologies for better fruit application. Green banana presents high starch content with peculiar properties which may be of great industrial interest. Changes in starch structure, in order to extend its applicability, lead to growth of starch modifications techniques. This work aimed to study the ultrasound technique in order to modify the green banana (*Musa cavendish*) starch prior to conventional drying (oven) and spray dryer, as well as to evaluate the changes in its chemical, physical and functional properties. The starch was subjected to pre-treatment with ultrasound and two drying methods. Their properties were compared with the control (without pre-treatment and conventional oven-dried). Chemical composition, amylose and resistant starch analysis were conducted. Solubility, swelling power and water absorption capacity, crystallinity, syneresis and paste clarity tests were realized. With respect to morphology and size, analysis was performed by scanning electron microscopy, optical microscopy, particle size distribution and molecular weight. It was analyzed the steady and oscillatory rheological behavior, as well as gelatinization temperature and thermal decomposition analysis, besides the study of starches hygroscopicity. Starch (E) has presented the greatest resistant starch (RS) amount (80%) compared to the others, nevertheless, obtained lower solubility, swelling power and water absorption capacity. Presented a B-type diffraction pattern. Green banana starch dried in a conventional oven (E) needed greater energy amount to gelatinize and had the highest gelatinization temperature. Presented non-Newtonian shear-thinning behavior, like the others starches, meanwhile, obtained greater yield stress and consistency coefficient. Formed strong gel, presented heating stability, however was unstable to cooling. Presented higher hygroscopicity that significantly differ to the others starches. Starch (S) presented 68% resistant starch, showing that the *spray* drying process decreased RS content. Starch dried in a spray dryer (S) had better solubility, swelling power and water absorption capacity than starch (E). Presented a C-type diffraction pattern. Obtained less enthalpy and gelatinization temperature than starch (E). Its starch gel presented non-Newtonian shear-thinning behavior. Formed strong gel, presented heating stability, however was unstable to cooling. Starch with ultrasound frequency/dried in a conventional oven (ES) presented 66% resistant starch, this reduction was caused by ultrasound treatment. Presented better solubility, swelling power and water absorption capacity than starch (E). Presented a B-type diffraction pattern. Obtained less enthalpy and gelatinization temperature than starch (E). Its starch gel presented non-Newtonian shear-thinning behavior. Formed strong gel, presented heating and cooling stability. Green banana starch with ultrasound frequency/dried in spray dryer (SS) presented 57% resistant starch, this reduction was caused both by ultrasound treatment and *spray dryer*. This sample was the one that presented better solubility, swelling power and water absorption capacity. Presented a C-type diffraction pattern. Formed aggregates and therefore obtained the higher molecular weight than the others. Obtained smaller enthalpy and less gelatinization temperature than the others starches. Its starch gel presented non-Newtonian shear-thinning behavior. Formed strong gel, presented heating and cooling stability.

Keywords: green bananas, starch, *spray dryer*, ultrasound

CAPÍTULO I

1 INTRODUÇÃO

A banana é avaliada como o quarto produto alimentício mais produzido no mundo, precedida apenas pelas culturas do arroz, trigo e milho. Em muitos países é considerada a principal fonte de renda e de geração de emprego para uma parte expressiva da população.

A produção brasileira de banana é de aproximadamente 7 milhões de toneladas por ano, sendo o Brasil, o quarto maior produtor mundial. A Índia é o principal produtor, responsável por 25,6% do volume produzido, em seguida encontram-se as Filipinas (9,6%), a China (8,9%), o Brasil, (7,8%) e o Equador (7,4%). Ressalta-se que o Brasil possui a segunda maior área plantada, com 13,6% do total mundial (FAO, 2010).

Embora o Brasil proporcione extensa e crescente produção de banana, aproximadamente 40% da colheita é perdida antes de chegar ao consumidor devido à alta perecibilidade da fruta madura. Por outro lado, a banana verde possui vida útil mais longa e vem sendo considerada como um produto ideal para ser industrializado (LAJOLO; MENEZES, 2006).

A polpa de banana verde contém elevada quantidade de amido que em decorrência de suas propriedades e características, possui potencial aplicação na indústria alimentícia, sendo uma alternativa na redução de perdas pós-colheita e aumento do valor agregado de produtos (ZHANG et al. 2005).

Salienta-se que a banana verde é fonte promissora de amido resistente, sendo sua aplicação na elaboração de produtos, de interesse, tanto para a indústria de alimentos, quanto para o consumidor (LAJOLO et al. 2001). O amido resistente é considerado fonte de fibra alimentar, uma vez que apresenta efeitos fisiológicos semelhantes às fibras, além de reduzido valor energético, podendo ainda, ser empregado como complemento na formulação de produtos com reduzido teor de lipídios e açúcares (CARDENETTE, 2006).

O mercado de amidos, resistentes, nativos e modificados, cresce rapidamente, e produtos a base de amido vêm sendo continuamente desenvolvidos.

Conseqüentemente, suas características são bastante estudadas visando atender propriedades tecnológicas específicas (JAMBRAK et al. 2010).

A indústria de alimentos, buscando a produção de alimentos instantâneos, produtos (a base de amido) com maior estabilidade à retrogradação, à altas temperaturas, ao congelamento e ao baixo pH, tem contribuído para o crescimento do mercado de amidos modificados.

Vários fatores contribuem para obtenção de características específicas dos amidos, como a fonte botânica de que é extraído, o modo de extração e, igualmente, o tipo e condições de secagem. A secagem em *spray dryer*, por exemplo, resulta em produtos com características físicas e químicas peculiares à secagem por atomização, como morfologia, distribuição do tamanho das partículas, solubilidade, viscosidade, entre outros.

As mudanças nas propriedades tecnológicas de amidos podem ser obtidas por processos físicos, químicos e enzimáticos. O tratamento químico exige alto consumo de energia, tempo e reagentes, além disso, trata-se de processo multi-parâmetros. O tratamento enzimático, também é considerado um processo bastante complexo (CEREDA; VILPOUX, 2003).

Outra opção recente para modificação de amidos é a sonicação, que é uma modificação física, fundamentada no tratamento do polímero com ultra-som. Esta técnica vem demonstrando ser uma escolha promissora e é usualmente realizada em soluções aquosas (no caso dos polissacarídeos) e, também, em suspensões (CZECHOWSKA-BISKUP, 2005).

Com o advento dos equipamentos de ultra-som capazes de promover reações controláveis e ajustáveis (frequência, potência, temperatura, sonicação contínua versus sonicação de pulso), os estudos utilizando essa técnica vêm se tornando bastante frequentes, tanto para análise como para a modificação de alimentos (KNORR et al. 2004; LIONETTO et al. 2006).

As peculiaridades do amido de banana verde já foram investigadas por autores como Bello-Pérez et al. (2000), Waliszewski et al. (2003), Núñez-Santiago, Bello-Pérez e Tecante (2004), González-Soto et al. (2007), de la Torre-Gutiérrez, Chel-Guerrero e Betancur-Ancona (2008), no entanto, um estudo conduzido com a variedade *Musa cavendish*, abundante no Brasil, somado à modificação por ultra-som e diferentes condições de secagem, ainda não foram reportados na literatura.

Dessa maneira, o estudo das propriedades do amido de banana verde, por ser de fonte botânica diferente das usuais, é de fundamental importância, tanto por ser uma alternativa de aproveitamento da fruta, como de aplicação tecnológica inerente à essas características.

Portanto, neste trabalho, foram estudados os efeitos do pré-tratamento com ultra-som e da secagem (estufa convencional e atomização por *spray dryer*) em tais propriedades, que são classificadas em: químicas (composição bioquímica – amilose, amilopectina), físicas (morfologia, cristalinidade) e funcionais (tratamentos hidro-térmicos, solubilidade, gelatinização, reologia e retrogradação).

No capítulo II estão apresentados os objetivos do presente estudo, no capítulo III encontra-se uma revisão da literatura englobando os aspectos produtivos da banana, aplicações e composição da banana no estágio verde, as características químicas, físicas e funcionais do amido em geral, amido modificado e suas aplicações.

No capítulo IV estão apresentadas as metodologias utilizadas para a extração, sonicação, secagem e análises do amido banana verde e seus respectivos géis e os resultados obtidos então descritos no capítulo V.

CAPÍTULO II

2 OBJETIVO GERAL

Estudar as modificações do amido de banana verde (*Musa cavendish*) com aplicação do ultra-som, comparando as alterações de suas propriedades químicas, físicas e funcionais quando submetido a diferentes técnicas de secagem.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estudar as condições de extração do amido da banana verde da variedade *Musa Cavendish* e submeter ao pré-tratamento com ultra-som;
- Determinar as condições de secagem em estufa convencional e em *spray dryer* do amido com e sem pré-tratamento com ultra-som;
- Avaliar a composição química, incluindo o teor de amilose e amido resistente dos amidos com e sem pré-tratamento com ultra-som, secos em estufa e *spray dryer*;
- Determinar o poder de inchamento, solubilidade e capacidade de retenção de água dos amidos com e sem pré-tratamento com ultra-som, secos em estufa e *spray dryer*;
- Determinar a sinérese e a claridade da pasta dos géis de amido com e sem pré-tratamento com ultra-som, secos em estufa e *spray dryer*;
- Verificar a morfologia e a distribuição dos anéis de crescimento dos grânulos dos amidos com e sem pré-tratamento com ultra-som, secos em estufa e *spray dryer*;

- Determinar a massa molecular dos amidos com e sem pré-tratamento com ultra-som, secos em estufa e *spray dryer*;
- Obter a distribuição do tamanho das partículas dos amidos com e sem pré-tratamento com ultra-som, secos em estufa e *spray dryer*;
- Avaliar o grau de cristalinidade dos amidos com e sem pré-tratamento com ultra-som, secos em estufa e *spray dryer*;
- Determinar a temperatura e a entalpia de gelatinização assim como a temperatura de decomposição dos amidos com e sem pré-tratamento com ultra-som, secos em estufa e *spray dryer*;
- Investigar as propriedades reológicas em estado estacionário (curvas de escoamento) dos amidos com e sem pré-tratamento com ultra-som, secos em estufa e *spray dryer*;
- Estudar o comportamento reológico oscilatório (espectros mecânicos) de suspensões dos amidos com e sem pré-tratamento com ultra-som, secos em estufa e *spray dryer*;
- Avaliar a higroscopicidade através do levantamento de isotermas de sorção de umidade dos amidos com e sem pré-tratamento com ultra-som, secos em estufa e *spray dryer*;

CAPÍTULO III

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 BANANA

O Brasil é o quarto maior produtor mundial de banana, com uma produção de 7 milhões de toneladas por ano, 7,8% da produção mundial (AGRIANUAL, 2009; FAO, 2010). A banana é cultivada de Norte a Sul do Brasil, tendo grande expressão econômica e elevado alcance social, pois é uma fonte barata de energia, minerais e vitaminas. É uma cultura bastante versátil, capaz de ser cultivada em diferentes ambientes, produz o ano todo e é mantenedora da fertilidade do solo, o que a torna interessante para produção por pequenos produtores, que utilizam a banana como um recurso adicional. As regiões Nordeste e Sudeste do Brasil respondem por aproximadamente 80% da produção nacional. O setor de bananicultura gera hoje mais de 500 mil empregos diretos no país (IBGE, 2010).

No cenário nacional, os maiores estados produtores de banana são respectivamente: Bahia, São Paulo, Santa Catarina, Pará e Minas Gerais. O Paraná ocupa o 9º lugar em termos de quantidade produzida, no entanto fica em 1º lugar em termos de rendimento (toneladas/área produzida) (IBGE, 2010).

Embora tendo banana em abundância, o Brasil não exporta mais que 2% de seus mais de 750 milhões de cachos, ou seja, menos de 15 milhões de cachos saem do país anualmente com destino à Argentina, Itália, Uruguai e Inglaterra. O cartel da banana é formado, sobretudo pelo Equador, Filipinas e Costa Rica, que monopolizam as vendas para o restante da Europa e Estados Unidos. O Brasil figura como 13º nas exportações, participando com 1,2% do total. O mercado argentino é o principal comprador da banana brasileira (FAO, 2009; VALLE; CAMARGOS, 2003).

A cultura da banana ocupa o segundo lugar em volume de frutas produzidas no Brasil, perdendo apenas para a laranja. O consumo aparente *per capita* da banana no Brasil é estimado em torno de 29,2 kg/habitante/ano. A estrutura de comercialização consiste, quase sempre, na participação direta do produtor e do

comprador, sendo que as Centrais de Abastecimento S.A. (CEASAS) apenas centralizam a distribuição dos produtos nas capitais (VIEIRA, 2009).

Quanto à classificação botânica, a banana (*Musa spp.*) é uma planta herbácea da família *Musaceae* que possui três subfamílias, uma delas a *Musoideae* com dois gêneros, o gênero *Musa*, onde se encontram os frutos comestíveis e de interesse tecnológico e o gênero *Ensete* com frutos ornamentais.

O gênero *Musa* está subdividido nas seções *Australimusa*, *Callimusa*, *Rhodoclamys* e *Eumusa*, de acordo com o número de cromossomos. A seção *Eumusa* apresenta a maior dispersão geográfica e inclui várias espécies, entre elas a *Musa balbisiana* Colla e *Musa acuminata* Colla, que deram origem a todas as bananeiras (SILVA et al. 2002).

Cruzamentos interespecíficos de *M. acuminata* e *M. balbisiana*, denominados A (*M. acuminata*) e B (*M. balbisiana*), deram origem à maioria das bananeiras atualmente em uso para alimentação, razão pela qual as plantas geradas apresentam características das duas espécies, cujas combinações resultam os grupos AA, BB, AB, AAA, AAB, ABB, AAAA, AAAB, AABB e ABBB.

Portanto, além do grupo genômico foi estabelecido o termo subgrupo para denominar um complexo de cultivares, sendo que os principais subgrupos são: *Cavendish* (AAA), *Prata* (AAB), *Gros Michel* (AAA), *Terra* (AAB) e *Figo* (ABB).

Sendo que os subgrupos mais cultivados no Brasil são: *Cavendish* (Nanica ou Caturra e Nanicão) e *Prata* (Prata, Pacovan e Maçã). No presente trabalho utilizou-se a variedade *Musa Cavendish* tipo Nanica (RODRIGUES, 2010).

A boa aceitação da banana deve-se tanto aos seus aspectos sensoriais como pelo seu valor nutricional, que consiste em fonte energética devido à presença de carboidratos, contendo minerais como o potássio e vitaminas. Na Tabela 1 estão descritos os valores nutricionais para a banana madura, conforme a base de dados da USDA (United States Department of Agriculture) e da Tabela Brasileira de Composição de Alimentos (TACO).

TABELA 1 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA BANANA MADURA POR 100 g

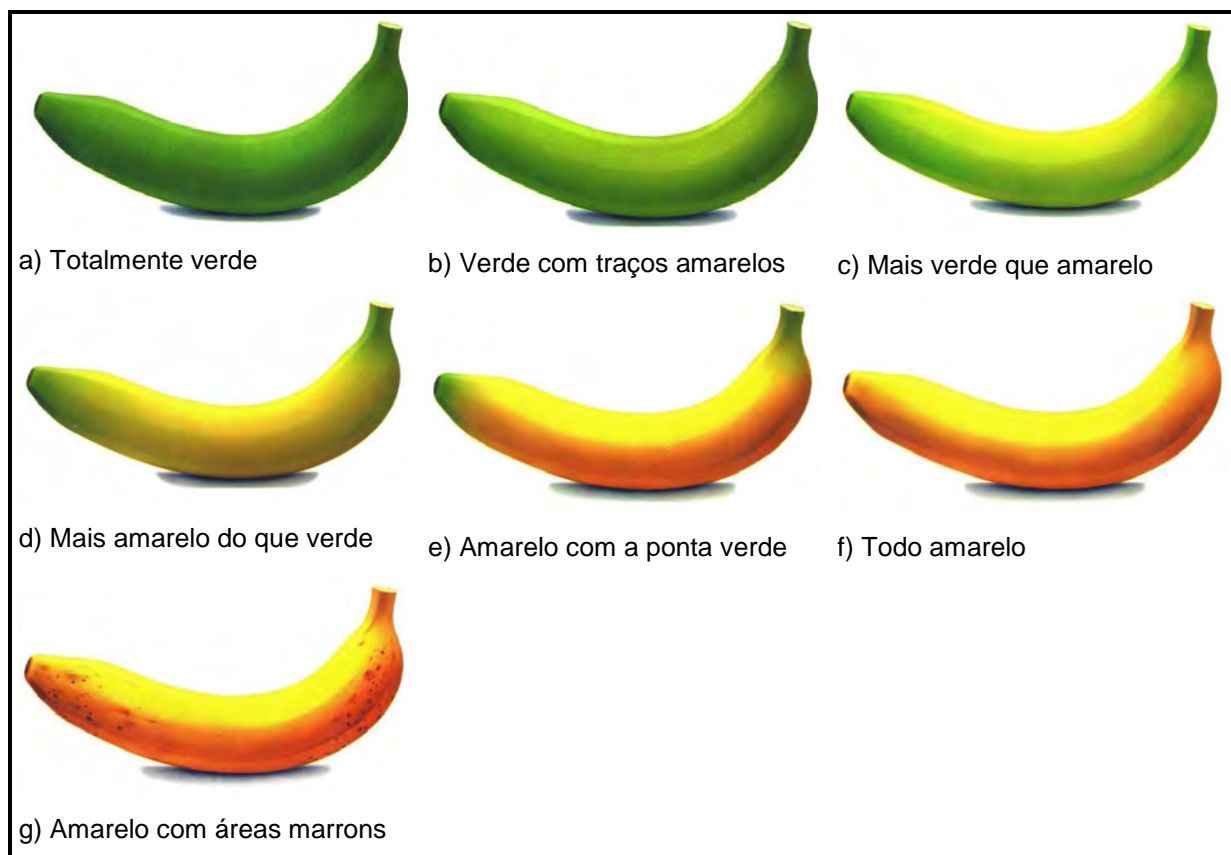
PARÂMETROS/100g	USDA (2010)	TACO (2006)
Umidade	74,91g	74,00g
Valor energético (kcal/kJ)	89/371	92/383
Proteínas	1,09 g	1,00 g
Carboidratos	22,84g	24,00g
Lipídios	0,33 g	0,10 g
Fibra alimentar	2,6 g	1,90 g
Cinzas	0,82 g	0,80 g
Cálcio (Ca)	5,00 mg	3,00 mg
Magnésio (Mg)	27,00 mg	28,00 mg
Potássio (K)	358 mg	376 mg
Sódio (Na)	1,00 mg	-
Fósforo (P)	22,00 mg	27,00 mg
Ferro (Fe)	0,26 mg	0,30 mg

3.2 BANANA VERDE

Durante o amadurecimento da banana ocorrem várias alterações em suas características físicas e nutricionais, por isso o pesquisador Von Loesecke (1950) classificou o amadurecimento da banana em sete estádios de acordo com a cor da casca como mostra a Figura 1.

O percentual de amido na banana quando totalmente verde é em torno de 60% (base seca) e à medida que ocorre o amadurecimento o amido é convertido gradativamente em açúcares. Quando a banana está madura (coloração amarela e traços marrons) apresenta cerca de 2% de amido e 50% de açúcares (base seca) (LII et al. 1982).

FIGURA 1 – CLASSIFICAÇÃO DA BANANA DE ACORDO COM A ESCALA DE MATURAÇÃO



Fonte: FAEP - Hortiqualidade, Cartilha de classificação de frutas (2010).

As mudanças que ocorrem no amadurecimento das bananas também foram investigadas por Lii et al. (1982), que relacionaram o conteúdo de amido e açúcares totais conforme a cor da casca (Tabela 2):

TABELA 2 – TEORES DE AMIDO (%) E AÇÚCARES TOTAIS (%) DO AMIDO DE BANANA EM DIFERENTES ESCALAS DE MATURAÇÃO, CLASSIFICADAS PELA COR DA CASCA.

ESTÁDIO	COR DA CASCA	AMIDO (%)	AÇÚCARES TOTAIS (%)
1	Totalmente verde	61,7	1,2
2	Verde	58,6	6,0
3	Verde com traços amarelos	42,4	18,4
4	Mais verde que amarelo	39,8	21,4
5	Mais amarelo que verde	37,6	27,9
6	Amarelo com as pontas verdes	9,7	53,1
7	Todo amarelo	6,3	51,9
8	Amarelo com traços marrons	3,3	52,0
9	Amarelo com muitos traços marrons	2,6	53,2

Fonte: LII et al. (1982).

Estudos com amido de banana verde têm sido bastante explorados em outros países, bem como as metodologias de extração. Na China, Chiang e colaboradores (1987) propuseram um estudo em escala piloto na produção de amido de banana verde, e no México Pérez-Sira (1997) estudou a caracterização de amido isolado de banana verde da variedade *Musa paradisíaca*. Sánchez-Hernández (1999) desenvolveu um procedimento tecnológico para a produção de maltodextrinas a partir de amido de banana.

Bello-Pérez, García-Suárez e Flores-Huicochea (2006a) estudaram o processo de obtenção de amido a partir de banana verde e concluíram que se trata de processo viável em escala piloto, chegando a atingir 65% de rendimento (base seca) e pureza de 95%. De acordo com os autores, o custo de produção para obtenção do amido de banana verde mostrou-se competitivo comparado ao amido de milho e ambos podem competir em preços de venda, o que comprovou a viabilidade econômica do projeto.

As características do amido isolado de duas variedades de banana verde no estado de Guerrero, no México, foram estudadas por Bello-Pérez e colaboradores (2000). Os autores verificaram que a temperatura de gelatinização do amido de banana verde das variedades estudadas são maiores que a do amido de milho.

Kayisu e colaboradores (1981) mostraram que no estágio verde as bananas apresentam amido resistente. Esse é definido como a soma do amido e produtos de sua degradação que não são absorvidos no intestino delgado de indivíduos saudáveis, o qual possui ação de fibras alimentares (LAJOLO; MENEZES, 2006).

A presença de amido resistente (AR) na elaboração de produtos é de interesse tanto para a indústria de alimentos quanto para o consumidor. O AR pode ser utilizado como fonte de fibra alimentar e ainda na elaboração de produtos com reduzido teor de lipídios e /ou açúcares (CORDENUNSI et al. 2000).

3.3 AMIDO

O amido é o principal polissacarídeo de armazenamento das plantas superiores e constitui fonte de energia essencial para muitos organismos, especialmente o homem, sendo o componente majoritário na dieta humana. As fontes potenciais mais importantes de amido são os grãos de cereais (40-90%), leguminosas (30-40%), tubérculos (65-85%) e frutas imaturas ou verdes (40-80%) (GUILBOT; MERCIER, 1985).

As Normas Técnicas (BRASIL, 1978), que normatizam produtos amiláceos no Brasil, classificam os produtos em amidos ou féculas. Amido é o produto amiláceo extraído das partes aéreas comestíveis dos vegetais, como por exemplo, sementes, frutos, etc. Fécula é o produto amiláceo extraído das partes subterrâneas comestíveis dos vegetais (tubérculos, raízes e rizomas). O produto deverá ser designado amido ou fécula, seguido do nome do vegetal de origem, tais como amido de milho, fécula de batata (CEREDA; VILPOUX, 2003).

O amido é um dos principais contribuintes para a textura e consistência dos alimentos, sendo não somente a quantidade importante para as propriedades dos produtos, como também o tipo de amido, ou seja, a fonte de que é extraído.

Algumas das mais recentes aplicações industriais do amido incluem: substituto de gordura em alimentos com baixas calorias, emprego em materiais biodegradáveis, filmes e materiais termoplásticos (BELLO-PÉREZ, MONTEALVO; ACEVEDO, 2006b).

Os grânulos de amido, além das moléculas de amilose e amilopectina, apresentam constituintes minoritários não carboidratos, particularmente, lipídios, proteínas e minerais. Em geral, o amido possui um conteúdo de umidade que varia de aproximadamente 10-12% (cereais) e de 14-18% (algumas raízes e tubérculos). Os grânulos de amido nos cereais contêm lipídios que podem compor entre 0,5 e 2% do amido, dependendo da fonte botânica, podendo estar tanto na forma de

lisofosfolipídios ou como ácidos graxos livres, que compõem cerca de 1/3 ou metade dos lipídios nos amidos de milho e arroz normais (TESTER, KARKALAS; QI, 2004).

Amidos purificados contêm menos de 0,6% de proteínas, que são basicamente enzimas de síntese ou degradação do amido, podendo tornar-se ativas se expostas a certas condições, influenciando a funcionalidade do amido. (ELIASSON, 2004).

O amido também contém quantidades relativamente pequenas (menos de 0,4%) de minerais (cálcio, magnésio, fósforo, potássio e sódio) (ELIASSON, 2004).

Conforme a fonte botânica, a composição do amido varia, não somente nos teores de amilose, mas também na quantidade de umidade, proteínas, lipídios e cinzas. A Tabela 3 apresenta dados da composição química de amidos de diferentes fontes.

TABELA 3 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE AMIDOS DE DIFERENTES FONTES

ORIGEM BOTÂNICA	PROTEÍNA	CINZAS	UMIDADE	AMILOSE	LIPÍDIOS	REFERÊNCIA
Amaranto <i>A. cruentus</i>	0,02	0,08	12,59	-	0,01	ZHAO; WHISTLER (1994)
Trigo australiano	0,25	0,15	10,70	30,80	-	KOBAYASHI et al. (1986)
Cevada	0,10	0,20	-	36,10	0,70	SWINKELS, (1985)
Milho	0,48	0,10	11,80	25,00	0,75	SWINKELS (1985)
Lentilha	0,20	0,10	-	37,40	0,20	SWINKELS (1985)
Aveia	0,53	0,03	9,40	25,40	0,73	SWINKELS (1985)
Banana	-	0,02	9,80	-	0,09	BELLO PEREZ et al. (2000)
Arroz	0,49	0,33	10,90	24,00	0,89	HIZUKURI et al. (1989)
Sorgo	2,11	1,47	5,30	16,03	0,85	PEREZ, LARES; GONZÁLES (1997)

Fonte: BELLO-PÉREZ, MONTEALVO; ACEVEDO (2006b).

A composição química do amido apresenta variações conforme a fonte botânica e também conforme a variedade. Na Tabela 4, encontra-se a composição química para o amido de banana verde extraído das variedades: *macho*, *valery*, *terra* e *criollo*.

TABELA 4 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO AMIDO DE BANANA VERDE OBTIDO POR DIFERENTES AUTORES

PARÂMETROS (%)	Núñez-Santiago, et. al, (2004) (<i>Musa Paradisiaca</i> L. var. <i>macho</i>)	Waliszewski et al (2003) (<i>Musa</i> AAA – <i>valery</i>)*	Teixeira et al. (1998) (<i>Musa</i> AAB – <i>Terra</i>)	Bello-Pérez et al. (1999)	
				“Macho”	“Criollo”
Umidade	9,90 ± 0,24	-	-	12,90 ± 0,30	11,10 ± 0,40
Proteínas	2,03 ± 0,15	0,22	0,10	2,03 ± 0,15	1,95 ± 0,20
Lipídios	2,46 ± 0,30	0,26	0,58	2,20 ± 0,05	2,30 ± 0,07
Cinzas	0,54 ± 0,06	0,47	0,04	1,30 ± 0,30	0,43 ± 0,06
Amido total	98,10 ± 3,30	99,00%	-	97,20 ± 2,40	98,10 ± 1,80
Amido Resistente	-	-	49,61	-	-
Amilose	-	-	19,20	-	-

* Resultados expressos em base úmida.

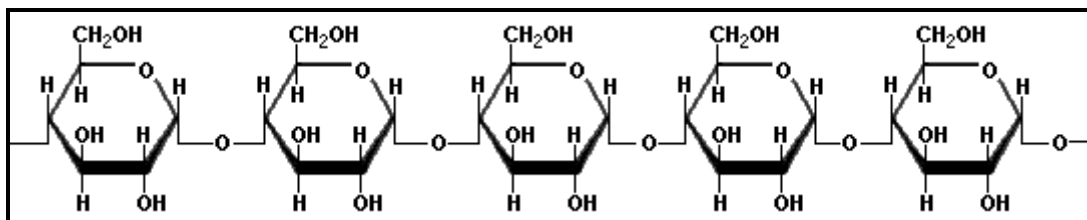
Os dados mostrados na Tabela 4 confirmam que existem diferenças conforme a variedade da banana utilizada para a extração do amido e no presente trabalho foi avaliada a composição química do amido da variedade *Musa cavendish*.

A seguir, uma descrição mais detalhada da amilose e da amilopectina (principais componentes do amido):

3.3.1 AMILOSE E AMILOPECTINA

A amilose é um polissacarídeo composto por unidades de D-glucose, ligadas entre si por ligações $\alpha(1-4)$ (Figura 2).

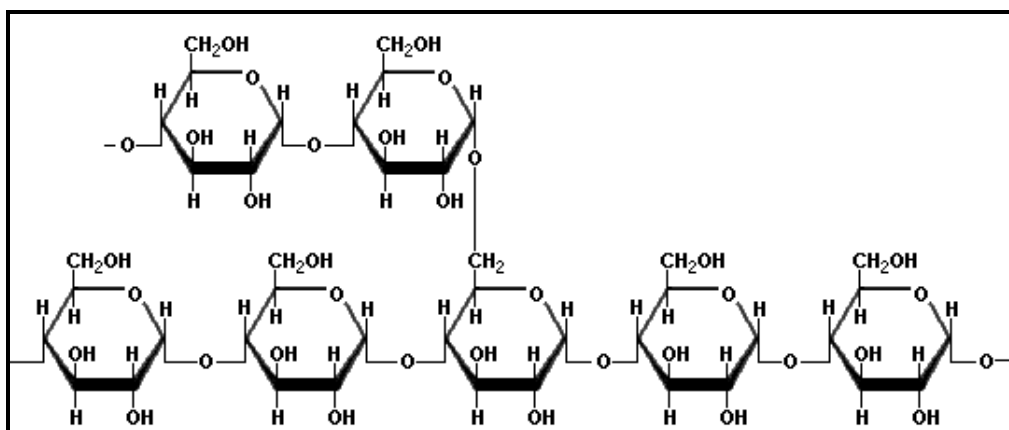
FIGURA 2 – SEÇÃO DA ESTRUTURA LINEAR DA AMILOSE



Fonte: ZAMORA (2010).

A amilopectina é uma molécula altamente ramificada formada por unidades de D-glucose ligadas em α (1 – 4) e com 5 a 6 % de ligações α (1 – 6) nos pontos de ramificação (Figura 3). A grande maioria dos amidos contém de 20 a 30% de amilose e 70 a 80% de amilopectina e essa razão se altera conforme a fonte botânica (CORDENUNSI, LAJOLO; MENEZES, 2006).

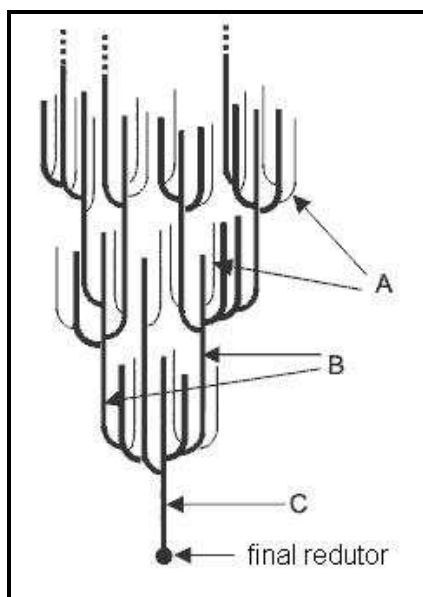
FIGURA 3 – SEÇÃO DA ESTRUTURA RAMIFICADA DA AMILOPECTINA



Fonte: ZAMORA (2010).

Uma molécula de amilopectina consiste de uma cadeia principal (representada pela letra C), que carrega o único grupo redutor, e numerosas cadeias ramificadas denominadas cadeias A e B (Figura 4). As cadeias A são aquelas que são conectadas a outras cadeias via ligações α (1 – 6) mas não carregam qualquer ramificação. Cadeias B (mais ramificadas) são aquelas conectadas a outras cadeias via ligações α (1 – 6) que possuem uma ou mais cadeias A ou B (CHAPLIN, 2010).

FIGURA 4 – DIAGRAMA DA ESTRUTURA MOLECULAR DA AMILOPECTINA EM FORMA DE CACHOS (CLUSTERS).



Fonte: CHAPLIN (2010).

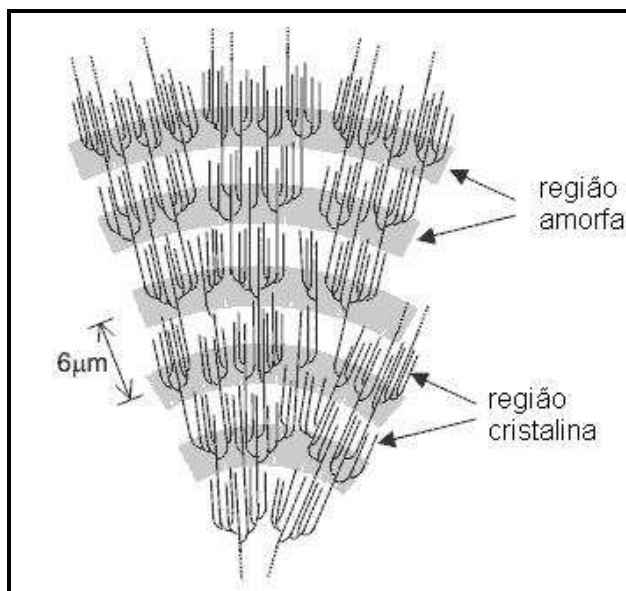
As moléculas de amilopectina são orientadas radialmente dentro do grânulo de amido e, à medida que o raio do grânulo de amido aumenta, aumentam o número de ramificações necessárias para preencher os espaços vazios, com a conseqüente formação de regiões concêntricas alternadas em amorfas e cristalinas (BERTOFT, 2004).

As ramificações consistem em um grande número de cadeias laterais lineares curtas, arranjadas em dupla hélice formando cachos (*clusters*) em estruturas extremamente compacta, resultando em regiões cristalinas, conhecidas por sua resistência a hidrólise tanto ácida como enzimática (lamela cristalina). Estas regiões se alternam com regiões amorfas, mais susceptíveis à hidrólise ácida, que são pouco ramificadas e menos compactas (lamela amorfa) (CORDENUNSI, LAJOLO; MENEZES, 2006).

A amilopectina é praticamente a única fonte da cristalinidade do amido, contudo, verifica-se a existência de pontos de ramificação da amilopectina que são expulsos das cristalinidades para dentro das zonas amorfas (amilose e água). Desta forma, a amilopectina pode pertencer às camadas cristalinas e aos pontos de ramificação, tornando-se ainda, mecanismo de união entre as camadas concêntricas (BROUILLET-FOURMAM et al. 2003).

A Figura 5 mostra a organização das regiões amorfas e cristalinas na estrutura da amilopectina.

FIGURA 5 – ORGANIZAÇÃO DO GRÂNULO DE AMILOPECTINA



Fonte: CHAPLIN (2010).

Unidades repetitivas das regiões amorfas e cristalinas formariam os *blocklets*, ou seja, alternações das duas camadas organizadas dentro de estruturas maiores mais ou menos esféricas (CORDENUNSI, LAJOLO; MENEZES, 2006).

Segundo as pesquisas de Gallant e colaboradores (1997) os *blocklets* teriam formatos (redondos ou alongados) e tamanhos variados de acordo com a origem do amido e com a sua localização dentro do grânulo.

De acordo com Zobel (1998) são as áreas cristalinas do amido que mantêm a estrutura do grânulo, controlam seu comportamento na presença de água e a resistência aos ataques químicos ou enzimáticos. O poder de inchamento do grânulo é propriedade da amilopectina. A amilose age somente como um diluente, enquanto que a presença de lipídios inibe o inchamento através da sua ligação com a amilose. A fase amorfa dos grânulos é a região menos densa e mais suscetível ao ataque enzimático e absorve mais água em temperaturas abaixo da temperatura de gelatinização.

A cristalinidade do amido pode ser medida através de difração de raio X, que conforme a fonte botânica apresentam modelos de difração característicos que se dão pelas cadeias curtas da amilopectina. Existem três padrões de difração para os

amidos: A, B e C. Os amidos de cereais, em geral, possuem um padrão de cristalinidade do tipo A (látice monocíclico), ou seja, as moléculas de amilopectina são densamente empacotadas e resultam em alta cristalinidade (CORDENUNSI, LAJOLO; MENEZES, 2006).

Segundo Mestres (1996), com a difração de raio X é possível evidenciar e definir os tipos de arranjos segundo a posição dos picos de difração:

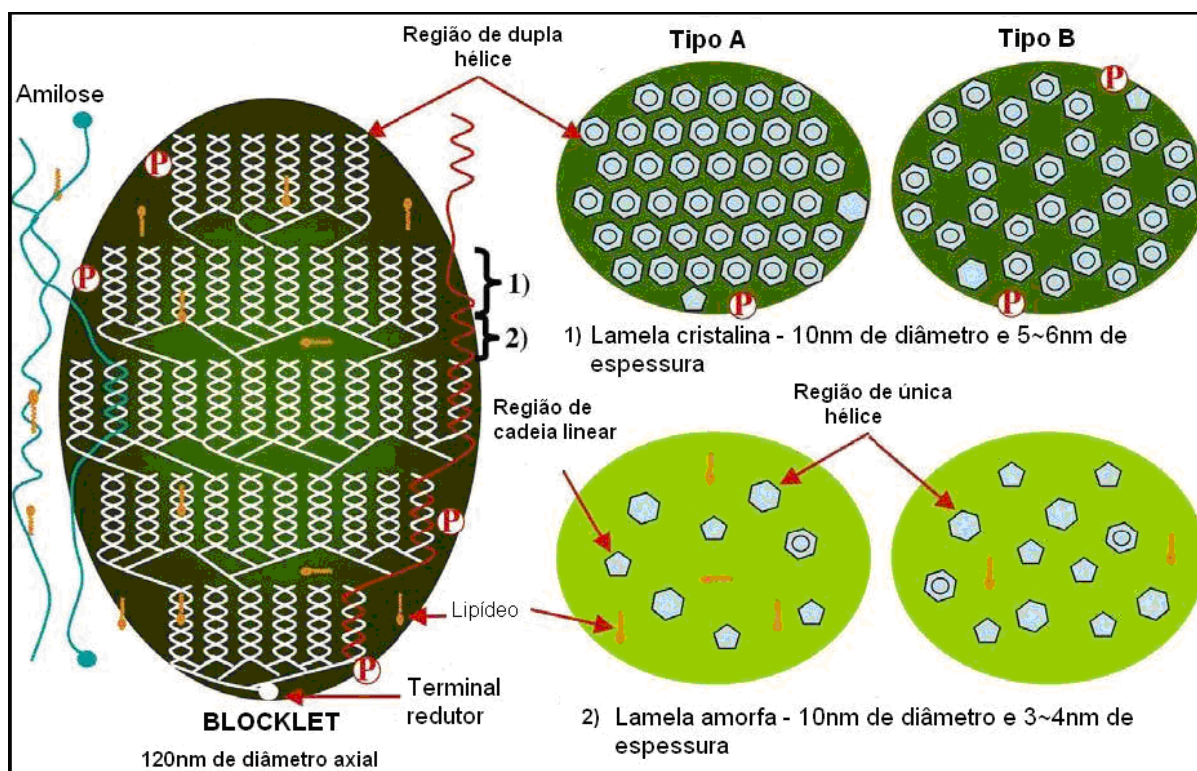
- **Tipo A** - apresentam maiores picos de intensidade de refração para os ângulos a 2° a 15° , 17° , 18° e 23° , sendo típicos dos amidos de cereais.
- **Tipo B** - apresentam maiores picos de intensidade de refração para os ângulos a 2° a 5° , 6° , 15° , 17° , 22° e 23° , sendo mais comuns nos amidos de tuberosas, mas o representante mais típico é o amido de batata, com o pico $5,6^{\circ}$.
- **Tipo C** - é uma mistura dos precedentes sendo o amido de mandioca um exemplo típico. Classifica-se do tipo C com características de A e B, mas predominantemente de A.

Gidley (1987) sugere que o tipo C não é um cristal polimorfo verdadeiro e sim uma mistura de polimorfos A e B. Cairns et al. (1997) sustentaram essa hipótese ao calcular a proporção de polimorfos A e B em amido de ervilha do tipo C ao computarem a combinação dos espectros de raio-X de uma mistura de amido de milho (A) e de batata (B).

O padrão tipo A possui a cadeia de amilopectina mais curta, a estrutura é ortogonal e contém apenas 8 moléculas de água com ligações pouco numerosas, irregulares, sendo a amilose, distanciada da amilopectina por uma região amorfa que é menos densa, absorve água mais rapidamente e é mais susceptível as modificações químicas e enzimáticas (ANNISION; TOPPING, 1994).

Os amidos de batata, tubérculos em geral e de banana possuem cristalinidade com padrão B (látice hexagonal). Os amidos com cristalinidade tipo B têm formatos e tamanhos similares e são resistentes à hidrólise, tanto enzimática quanto ácida. Os do tipo C também são encontrados em ervilhas e feijão (TANG, MITSUNAGA; KAWAMURA, 2006).

A arquitetura do grânulo de amido mostrando um esquema dos *blocklets* com os tipos de cristalinidade está representada na Figura 6.

FIGURA 6 – ESQUEMA DA ESTRUTURA DO *BLOCKLET* NO GRÂNULO DE AMIDO

Fonte: TANG; MITSUNAGA; KAWAMURA (2006).

Segundo Mestres (1996) todos os amidos são semi-cristalinos e a cristalinidade é calculada a partir da área dos picos de difração, sendo de cerca de 40% para a maioria dos amidos. A interpretação dos picos de difração de raio X permite calcular a estrutura molecular dos tipos cristalinos. As conclusões, entretanto, são ainda bastante discutíveis. O modelo mais aceito é o de que cada série da hélice é constituída de seis moléculas de glucose por passo. As hélices se dispõem paralelamente para formar os cristais. É a organização das hélices que diferencia os tipos cristalinos.

3.3.2 AMIDO RESISTENTE

Englyst e colaboradores (1982) foram os primeiros a fazer referência ao termo amido resistente. Em seus estudos, reconheceram frações do amido que não são digeridos e absorvidos no intestino delgado. Deste modo, definiram o “amido resistente” como sendo aquele que resiste à dispersão em água fervente e hidrólise

pela ação da amilase pancreática e da pululanase (SAJILATA, SINGHAL; KULKARNI, 2006).

A partir de 1992, o significado de amido resistente passou a ser relacionado aos seus efeitos biológicos, sendo definido como “a soma do amido e produtos de sua degradação que não são absorvidos no intestino delgado de indivíduos saudáveis” (FAISANT et al. 1993; CHAMP; FAISANT, 1996; GOÑI et al. 1996), características essas, que segundo Champ e Faisant (1996), faz com que o amido resistente apresente efeitos fisiológicos similares à da fibra alimentar.

Atualmente vem crescendo o interesse dos pesquisadores em quantificar essas frações do amido nos alimentos, visando avaliar seu real consumo e correlacionar esses achados com a nutrição e saúde dos indivíduos.

O amido é classificado em função da sua estrutura físico-química e da sua susceptibilidade à hidrólise enzimática. De acordo com a velocidade com o qual o alimento é digerido *in vitro*, o amido divide-se em: rapidamente digerível, quando ao ser submetido à incubação com α -amilase pancreática e amiloglicosidase a 37°C, converte-se em glucose em 20 minutos; lentamente digerível, se nas condições anteriores é convertido em glucose em 120 minutos e amido resistente (AR), quando resiste à ação das enzimas digestivas (ALMEIDA, 2009).

Sajilata, Singhal e Kulkarni (2006) descreveram que existem 4 tipos de amido resistente:

- **Tipo 1:** é o amido fisicamente preso na matriz do alimento (grânulos de amido presos no tecido das plantas através da parede das células). São resistentes às enzimas simplesmente porque as mesmas não têm acesso ao amido. Este tipo de amido resistente é bastante afetado pela mastigação e pelas etapas do processamento, como a moagem.
- **Tipo 2:** é o amido granular nativo, encontrado no interior da célula vegetal, apresentando lenta digestibilidade e são resistentes às enzimas devido às características intrínsecas da estrutura cristalina dos seus grânulos.
- **Tipo 3:** consiste em polímeros de amido retrogradado formados durante a retrogradação, produzidos quando o amido é resfriado após a gelatinização. Ainda que consista basicamente de amilose retrogradada, há indicações de aumento de

resistência às enzimas depois da retrogradação também para amilopectina. Como exemplo, tem-se o amido de batata cozida e resfriada.

Os três tipos de amido resistente podem coexistir em um mesmo alimento. Como em bananas verdes, que são encontrados os tipos 1 e 2 (ALMEIDA, 2009).

Além dos citados anteriormente, um quarto tipo de amido resistente (Tipo 4) pode ser formado através de modificações químicas, físicas ou enzimáticas (HARALAMPU, 2000). Esses produtos incluem os amidos substituídos quimicamente com grupamentos ésteres, fosfatos e éteres, bem como amidos com ligações cruzadas, sendo esses também resistentes à digestão no intestino delgado (ALMEIDA, 2009).

As metodologias para quantificação do amido resistente em alimentos foram bastante estudadas e modificadas e iniciaram com Englyst et al. (1982) que durante a pesquisa com polissacarídeos não amiláceos, identificaram a presença de uma fração do amido que resiste à hidrólise enzimática. Berry (1986) desenvolveu um procedimento para análise desse amido “resistente”. O método consistiu na incorporação das mesmas enzimas empregadas por Englyst et al. (1982) (α -amilase/pululanase), porém omitindo o tratamento inicial (aquecimento até 100°C).

Os achados de Berry (1986) foram confirmados mais tarde por novos estudos de Englyst et al. (1985, 1986 e 1987) através da pesquisa com indivíduos com ileostomia (possuem exteriorização da parte final do intestino delgado).

Nos anos de 1990 a significância fisiológica do amido resistente foi totalmente elucidada. Vários métodos (novos e modificados) para quantificação deste amido foram desenvolvidos durante o *European Research Program* (EURESTA) (ENGLYST et al. 1992).

Champ (1992) desenvolveu um método, baseado nas modificações de Berry (1986), que proporcionou a medida direta do AR. Basicamente, o tamanho da amostra aumentou de 10mg para 100mg e a amostra foi digerida somente com α -amilase pancreática (e não a combinação α -amilase pancreática e pululanase) e as incubações foram realizadas a pH de 6,9 [5,2 era o pH utilizado por Englyst (1982) e Berry (1986)].

No mesmo ano, Muir e O’Dea (1992) desenvolveram um procedimento no qual a amostra de amido é mastigada, tratada com pepsina e com uma mistura de α -amilase pancreática e amiloglicosidase em banho com agitação a pH de 5,0, a

37°C por 15h. O amido residual (que contém o AR) é recuperado por centrifugação e o AR é digerido através de uma combinação de calor e tratamento com α -amilase termo-resistente.

Estes métodos foram modificados por Faisant et al. (1995), Goni et al. (1996), Akerberg et al. (1998) e Champ et al. (2001). Essas alterações incluíram mudanças na concentração das enzimas, tipos de enzimas (todos utilizam α -amilase pancreática sem a pululunase e em alguns casos a pululunase foi substituída por amiloglicosidase), pré-tratamento da amostra (mastigação), pH de incubação e a adição de etanol (ou não) após a etapa de incubação da α -amilase. Todas essas modificações tiveram efeitos na determinação do AR.

Devido ao descobrimento relativamente recente do amido resistente e da dificuldade de se encontrar acordos sobre a metodologia de quantificação a ser utilizada pelos pesquisadores, uma tabulação extensa de dados sobre o conteúdo desse componente nos alimentos é uma meta a ser alcançada. Na Tabela 5, encontra-se, a título de exemplo, os valores de amido total e amido resistente, expressos em porcentagem de matéria seca em alguns produtos alimentícios consumidos na América Latina (TOVAR et al. 2006).

TABELA 5 – AMIDO TOTAL E AMIDO RESISTENTE EM ALGUNS PRODUTOS ALIMENTÍCIOS

ALIMENTO	AMIDO RESISTENTE (%)	AMIDO TOTAL (%)
Tortilha (fresco)	2	77
Tortilha armazenada por 3 dias	3	75
Feijão preto (farinha)	3	36
Farinha de banana	57	75
Farinha de trigo branco	2	81
Macarrão recém cozido	5	79
Ervilha (fervidas 5 minutos)	5	20
Lentilhas (cozidas 20 minutos)	9	54
Pão branco	1	77
Pão integral	1	60
Flocos de milho	3	78
Flocos de aveia	2	65
Batata cozida (quente)	5	74

Fonte: TOVAR et al. (2006). Resultados expressos em % de matéria seca.

Nos Estados Unidos estima-se que a ingestão de amido resistente seja de aproximadamente 4,9 g por pessoa por dia (MURPHY et al. 2008).

Estudos têm demonstrado que a incorporação de amido resistente na dieta pode trazer enormes benefícios para a saúde. Uma das mais importantes aplicações

de produtos com alto teor de amido resistente é para a diabetes. Estudos comprovaram que o AR diminui os níveis de glucose sanguínea. Uma pesquisa conduzida por Brouns et al. (2007), mostrou que de 20 pessoas que tomaram bebida com 50g de maltodextrina retrogradada (AR tipo 4) mostraram redução de 59% nos níveis de glucose sanguínea ao passo que ao que tomaram bebida controle, apresentaram redução de 35%.

Outra pesquisa (BEHALL et al. 2006) mostrou que 10 pessoas normais e 10 pessoas obesas, todos saudáveis se alimentaram com bolinhos tipo “muffin” contendo 5g de AR (amido de milho com alto teor de amilose retrogradada – tipo 3) e os resultados mostraram decréscimo nos níveis de glucose sanguínea para ambos os grupos. Esse estudo sugere que pessoas com sobrepeso, também são beneficiadas com a ingestão de AR, que pode ser incorporado em vários alimentos.

Um estudo conduzido no Brasil, por Cardenette (2006), mostrou que a ingestão de produtos derivados de banana verde como farinha e massa de banana verde aumentaram a resposta glicêmica em humanos, indicando a importância do amido resistente na prevenção de doenças crônica não-transmissíveis como a diabetes tipo 2. Além disso, comprovou-se o grande potencial da banana verde e produtos derivados como fonte de amido resistente.

Pesquisas mostraram ainda que o amido resistente é importante no tratamento da obesidade, haja vista que aumenta a saciedade devido a habilidade de ser fermentado somente no intestino grosso produzindo ácidos graxos de cadeia curta (WILLIS et al. 2009; GRANFELDT et al. 2009).

3.3.3 SOLUBILIDADE E PODER DE INCHAMENTO DOS GRÂNULOS

O amido puro possui coloração branca, é insípido e se adicionado à água fria quando mantido sob agitação forma uma suspensão de aspecto leitoso, separando-se após repouso. Embora pequena fração torne-se solúvel quando agitado em água, é tido como praticamente insolúvel (CEREDA; VILPOUX, 2003).

O poder de inchamento é a medida da capacidade de hidratação dos grânulos, e essa determinação é feita pela massa do grânulo de amido intumescido (inchado ou expandido) e de sua água oclusa. A qualidade de um alimento está comumente associada com a retenção de água pelos grânulos. A consequência

direta do intumescimento é o aumento na solubilidade, claridade e viscosidade da pasta de amido (CIACCO; CRUZ, 1982).

Amidos de diferentes fontes botânicas apresentam distinto poder de inchamento (intumescimento) e solubilidade. O amido de milho, por exemplo, apresenta intumescimento limitado, que ocorre em dois estágios. Isto sugere dois tipos de forças envolvidas nas interações entre as cadeias poliméricas que relaxam a diferentes temperaturas. Féculas como as de mandioca e de batata apresentam grande inchamento a temperaturas mais baixas, o que indica interações mais fracas e uniformes. De maneira geral a solubilidade e o poder de inchamento apresentam-se correlacionados (LEACH et al. 1959).

A taxa de amilose/amilopectina, as características de cada fração em termos de distribuição da massa molecular, o grau e extensão de ramificações e conformação são alguns dos fatores que afetam o poder de inchamento e a solubilidade. A presença de substâncias acompanhantes do amido, como lipídios, pode restringir a expansão e a solubilização do amido (SWINKELS, 1985).

Bello-Pérez e colaboradores (2006b) estudaram as propriedades de inchamento de amidos e verificaram que o amido de banana da variedade “Macho” apresentou alto poder de inchamento comparado a variedade “Criollo”, sendo que essa apresentou poder de inchamento similar aos amidos de milho e de arroz. Os mesmos autores verificaram que a solubilidade possui comportamento proporcional ao poder de inchamento, já que a 75°C o amido de banana apresenta valores de solubilidade mais altos que os amidos de milho, arroz, trigo, amaranto e quinoa e a 95°C a solubilidade do amido de milho é maior que as demais. O estudo mostrou ainda que os amidos que apresentam maiores tamanhos de grânulos apresentaram maior solubilidade.

3.3.4 GELATINIZAÇÃO DO AMIDO

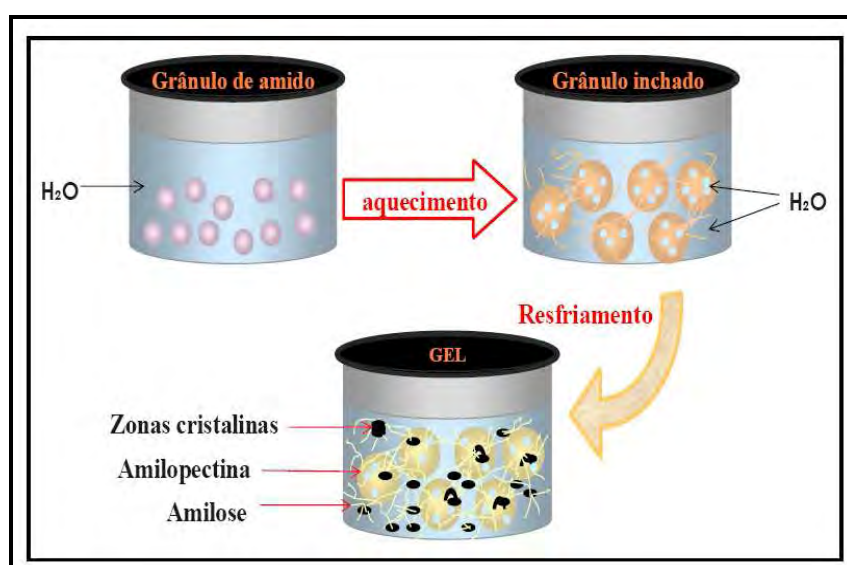
As suspensões de amido, quando são aquecidas na sua faixa de temperatura de gelatinização, ou acima desta, perdem a orientação da molécula devido à quebra da estrutura cristalina do grânulo, esse fenômeno é denominado gelatinização (PARKER; RING, 2001).

Durante o fenômeno de gelatinização, o grânulo de amido se rompe, liberando as cadeias curtas de amilose, gerando espaços vazios dentro do grânulo,

que passam a ser ocupados pela água, resultando em um sistema formado por uma fase rica em amilose (dispersa na solução) e grânulos inchados e parcialmente desintegrados de amido, constituídos principalmente de cadeias de amilopectina (CONDE-PETIT et al. 1998).

A Figura 7 representa esquematicamente as mudanças que sofrem os grânulos de amido durante a gelatinização e posterior geleificação de uma suspensão de amido.

FIGURA 7 – GRÂNULOS DE AMIDO EM SUSPENSÃO, EM PROCESSOS TÉRMICOS.



Fonte: PEREIRA (2004).

Os grânulos de amido irão intumescer até que a pressão osmótica gerada pelos grânulos (dependente diretamente da afinidade do solvente com o amido) se iguale à firmeza da rede de gel. Torna-se claro, portanto, que se as características do solvente forem alteradas, por exemplo, pelo aumento da temperatura, aplicação de um cisalhamento ou a adição de outros componentes com elevada afinidade com as cadeias de amido, poderá ocorrer um aumento ou redução do inchamento dos grânulos (PARKER; RING, 2001).

A gelatinização pode ser caracterizada por uma endoterma obtida através de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), pela perda da birrefringência, observada usando-se microscopia de luz polarizada (perda da cruz de malta) e pelo desaparecimento da cristalinidade evidenciada pela difração de raio X (BELLO-PÉREZ, MONTEALVO; ACEVEDO. 2006b).

3.3.5 RETROGRADAÇÃO

Quando uma suspensão gelatinizada de amido é resfriada à temperatura ambiente, cria-se um “ambiente” propício ao favorecimento da cristalização das cadeias constituintes do amido suspenso. A retrogradação caracteriza-se pela associação da amilose por junções do tipo dupla-hélice e pela recristalização das cadeias de amilopectina suspensas (fenômeno bem mais lento que o anterior) (PARKER; RING, 2001).

Na retrogradação, as cadeias do polímero, que se encontram agregadas no gel, se alinham para formar os cristais. Essa cristalização endurece o gel e acarreta o fenômeno de sinérese, que corresponde à expulsão de parte do solvente (água) para fora do gel. A velocidade de retrogradação é também muito diferente para os dois polímeros. Para um gel com alta concentração de amilose a retrogradação pode ocorrer em um dia, enquanto que mais de 40 dias são necessários para que o mesmo fenômeno ocorra com um gel com alta concentração de amilopectina (RING et al.1987).

Sendo a gelatinização um processo endotérmico, muitos métodos de análises térmicas têm sido utilizados para estudar os fenômenos envolvidos nesse processo. Por isso, as propriedades térmicas do amido são amplamente avaliadas.

3.3.6 PROPRIEDADES TÉRMICAS DO AMIDO

A análise térmica é o termo aplicado a um grupo de técnicas, nas quais a propriedade física de uma substância é medida em função do tempo ou da temperatura, enquanto é submetida a uma programação controlada de aquecimento. Dessas técnicas, as mais utilizadas são: termogravimetria/termogravimetria derivada (TG/DTG) e a calorimetria exploratória diferencial (DSC) (IONASHIRO, 2005).

3.3.6.1 Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA)

Trata-se de um sistema capaz de medir continuamente a massa de um material enquanto este é submetido a uma programação controlada de temperatura. Esse sistema foi denominado termobalança e fez surgir a técnica termoanalítica e a termogravimetria (TG) (IONASHIRO, 2005).

Modificações da estrutura molecular ocorrem quando grânulos (amido, por exemplo) são submetidos ao aquecimento. Tal informação é de extrema importância no sentido de avaliar a decomposição de diferentes produtos. A termogravimetria permite conhecer detalhadamente as alterações que o aquecimento pode causar na massa das substâncias e ainda estabelecer a faixa de temperatura em que as mesmas adquirem composição química definida, ou sofrem processos de decomposição (CARVALHO FILHO, 2000).

As cadeias de glucose que constituem o amido são interligadas e enroladas sobre si mesmas e apresentam diferentes graus de hidratação. As reações hidrotérmicas abordam as relações dos grânulos de amido com a água e as variações de temperatura na faixa de 30 °C a 300°C provocam alterações estruturais e evidenciam muitas propriedades funcionais de interesse industrial (CEREDA; VILPOUX, 2003).

Os experimentos onde se avaliam as variações de massa de um material em função da temperatura são realizados em uma termo-balança, que permite a pesagem contínua de uma amostra em função da temperatura, na medida em que essa é aquecida ou resfriada. As curvas TG permitem obter conclusões sobre a estabilidade térmica da amostra, composição, estabilidade dos compostos intermediários, além da composição do resíduo sendo, entre as técnicas termo-analíticas, a mais utilizada (IONASHIRO, 2005).

A termogravimetria é um método basicamente quantitativo, uma vez que a variação de massa pode ser exatamente determinada. Entretanto, o intervalo de temperatura onde essa variação de massa ocorre, é qualitativo, tendo em vista que esse parâmetro depende de fatores instrumentais e características da amostra.

A termogravimetria derivada (DTG) é um recurso matemático que fornece a derivada primeira da curva TG em função do tempo ou da temperatura. O registro é a curva termogravimétrica derivada ou curva DTG. A área dos picos sob a curva DTG é proporcional à perda de massa naquele evento térmico (WENDLANT, 1986).

Já a análise térmica diferencial (DTA), geralmente plotada em conjunto com a curva TG, é uma técnica de medição contínua das temperaturas da amostra e de um material de referência termicamente inerte, à medida que ambos vão sendo aquecidos ou resfriados em um forno. Estas medições de temperatura são diferenciais, pois registra-se a diferença entre a temperatura da referência e a da

amostra, em função da temperatura ou do tempo, dado que o aquecimento ou resfriamento são sempre feitos em ritmo linear (IONASHIRO, 2005).

3.3.6.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) tem sido bastante utilizada para estudo de transição de fase de sistemas aquosos de amido. Através desse estudo obtém-se temperaturas e entalpias características da transição, sendo aplicado em ampla gama de pesquisas de polissacarídeos (BELLO-PÉREZ, MONTEALVO; ACEVEDO, 2006b).

Essa técnica permite avaliar as variações entálpicas que ocorrem com uma dada substância e um material de referência em função da temperatura, enquanto essas são submetidas a uma programação controlada de temperatura (IONASHIRO, 2005).

De acordo com o método de medição utilizado, tem-se o DSC com compensação de potência e o DSC com fluxo de calor. No primeiro, a amostra e a referência são aquecidas ou resfriadas em compartimentos separados, individualmente. Isto torna possível manter a amostra e a referência em condições isotérmicas. Assim, se a amostra sofre alteração de temperatura devido a um evento endo ou exotérmico em função do aquecimento ou resfriamento a que é submetida, ocorre uma modificação na potência da entrada do forno correspondente de modo a anular esta diferença. Isto consiste no “balanço nulo de temperatura” (CARVALHO FILHO, 2000).

O DSC com fluxo de calor possui uma resistência térmica bem-definida. Nesse sistema, a amostra e a referência são colocadas sobre um disco termoelétrico e aquecidas por uma única fonte de calor. O calor é transferido através do disco para a amostra e a referência e o fluxo de calor diferencial entre os dois é controlado por termopares conectados abaixo do cadinho.

O que vem diferenciar os dois métodos é, principalmente, a maneira na qual os resultados se apresentam. No DSC com compensação de potência, adotou-se a convenção termodinâmica, onde um evento endotérmico é caracterizado por um pico ascendente a partir da linha-base, enquanto que no DSC com fluxo de calor, esse mesmo evento é apresentado num pico descendente. Atualmente, os

dispositivos permitem ao usuário determinar a representação de um evento endo ou exotérmico em uma curva DSC. Segundo Carvalho Filho (2000), qualquer fenômeno físico ou químico que por ocasião de sua ocorrência provoque variações de entalpia pode ser detectado através dessa técnica.

Nos últimos anos, a técnica de DSC vem sendo utilizada para o estudo do comportamento térmico de amidos. O estudo de propriedades térmicas pode auxiliar nos caminhos do processamento de amidos e, também, na exploração e entendimento da estrutura granular. A análise por DSC permite verificar e monitorar propriedades térmicas e transições de fase dos amidos (JI, SEETHARAMAN; WHITE, 2004; ZHONG; SUN, 2005).

As propriedades térmicas de amidos de diferentes fontes botânicas estão listadas na Tabela 6.

TABELA 6 – PROPRIEDADES TÉRMICAS DE AMIDOS DE DIFERENTES FONTES

FORTE BOTÂNICA	T _i (°C)	T _p (°C)	T _f (°C)	ΔH	REFERÊNCIA
Amaranto	67,7	72,6	78,1	13,4	Pérez et al. 1998
Banana (variedade <i>criollo</i>)	71,4	75,0	80,4	14,8	Bello-Pérez et al. 2000
Banana (variedade <i>macho</i>)	69,6	74,5	81,6	13,0	Bello-Pérez et al. 2000
Cevada	46,7	56,5	73,7	10,5	Pérez et al. 1998
Mandioca	62,4	69,3	84,1	4,8	Pérez et al. 1998
Inhame	74,0	78,0	87,0	3,98	Pérez et al. 1998
Milho com alto teor de amilose	67,6	74,6	105,7	8,18	Yuan et al. 1993
Milho com alto teor de amilopectina	64,9	71,7	77,8	16,8	Yuan et al. 1993
Milho	65,5	71,1	76,4	13,2	Yuan et al. 1993
Batata	60,0	69,0	80,0	4,64	Pérez et al. 1998

T_i = temperatura inicial de gelatinização; T_p = temperatura de gelatinização ou de pico; T_f = temperatura final de gelatinização ou de complexação; ΔH = gelatinização.

Fonte: BELLO-PÉREZ, MONTEALVO; ACEVEDO (2006b).

Verificou-se que as fontes não convencionais de amido como: banana, inhame e amaranto mostraram temperaturas maiores que os amidos tradicionais como milho, batata e mandioca, porém não há um padrão definido, sendo que a proporção amilose/amilopectina, o tamanho dos grânulos e poder de inchamento representam um papel importante nas propriedades térmicas de amidos nativos. Para tanto, no presente estudo foi avaliado a influência da secagem e da aplicação de ultra-som nas propriedades térmicas do amido.

3.3.7 PROPRIEDADES REOLÓGICAS DO AMIDO

Conhecer o comportamento reológico do amido é importante uma vez que é largamente utilizado como agente espessante em diversos produtos, como por exemplo, produtos à base de leite, molhos, sobremesas, sopas, maioneses e alimentos semi-prontos. A viscosidade pode ser afetada por variáveis como taxa de deformação, concentração, temperatura, pressão e tempo de cisalhamento (MARCOTTE et al. 2001).

O postulado de Newton introduziu o conceito de viscosidade a qual descreve a magnitude da resistência ao escoamento devido à forças de cisalhamento dentro de um fluido segundo a equação 1 (SINGH; HELDMAN, 1993):

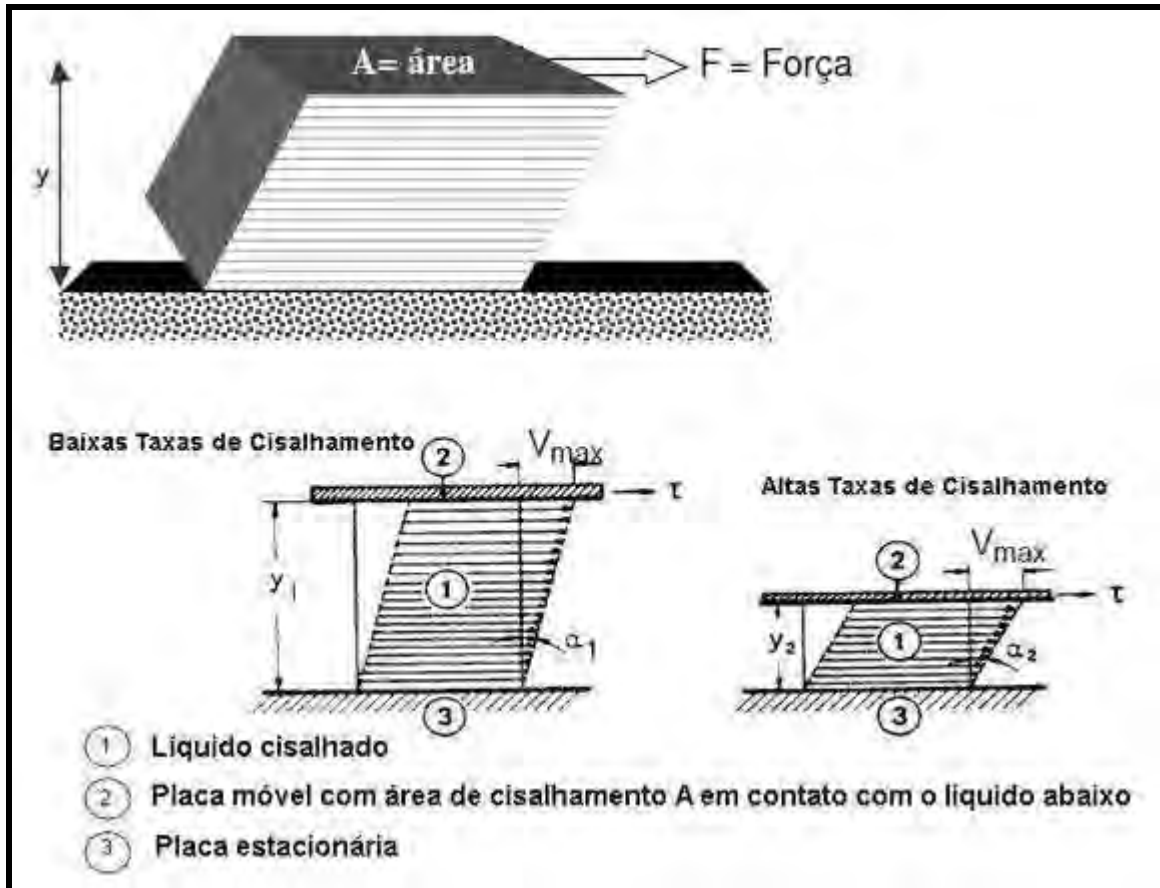
$$\tau = \eta \gamma \quad (1)$$

onde:

- τ é tensão de cisalhamento (Pa) (força aplicada tangencialmente a uma área)
- γ é a taxa de cisalhamento (s^{-1}) (velocidade relativa das camadas líquidas dividida pela distância entre elas)
- η é a viscosidade Newtoniana (mPa.s)

Um modelo de placas paralelas define a tensão e taxa de cisalhamento, conforme ilustrado na Figura 8:

FIGURA 8 – ESCOAMENTO DE FLUIDO ENTRE DUAS PLACAS PARALELAS (REGIME LAMINAR)



Fonte: SCHARAMM (2000) e FARIA-TISCHER (2006).

A Figura 8 representa o escoamento de um fluido entre duas placas paralelas, sendo uma placa (superior) móvel e a outra estacionária, o que proporciona um escoamento laminar das finas camadas de líquido, uma sobre a outra, similarmente quando escorregam-se simultaneamente cartas de baralho (SCHARAMM, 2000).

A tensão de cisalhamento (equação 2) pode ser definida como uma força F aplicada tangencialmente a uma área A sendo a interface entre uma placa superior e o líquido abaixo, resultando no escoamento da camada líquida. A velocidade do escoamento, que pode ser mantida por uma força aplicada, é controlada pela resistência interna do fluido, isto é, por sua viscosidade (SCHARAMM, 2000).

$$\tau = \frac{F}{A} = \frac{N}{m^2} = Pa \quad (2)$$

A tensão de cisalhamento faz com que o líquido escoe em um padrão especial (Figura 8). A velocidade máxima de fluxo ($V_{\text{máx}}$) é encontrada na camada superior. A velocidade diminui através do tamanho da distância y até velocidade zero na camada mais baixa em contato com a placa estacionária.

Uma camada laminar é então deslocada em relação às camadas adjacentes por uma fração do deslocamento total encontrada no líquido entre ambas as placas. A velocidade relativa das camadas líquidas dividida pela distância entre elas é chamada de taxa de cisalhamento e é matematicamente definida por uma equação diferencial (equação 3) (SCHARAMM, 2000):

$$\dot{\gamma} = \frac{dv}{dy} = \frac{m/s}{m} = \frac{1}{s} = s^{-1} \quad (3)$$

A correlação entre a taxa e a tensão de cisalhamento define o comportamento de fluxo de um fluido (SCHARAMM, 2000).

De acordo com McClements (2010) a reologia desempenha um importante papel no desenvolvimento, fabricação e processamento de produtos alimentícios. As propriedades reológicas também servem como um meio de controlar e monitorar um processo industrial.

3.3.7.1 Fluidos Newtonianos e não-Newtonianos

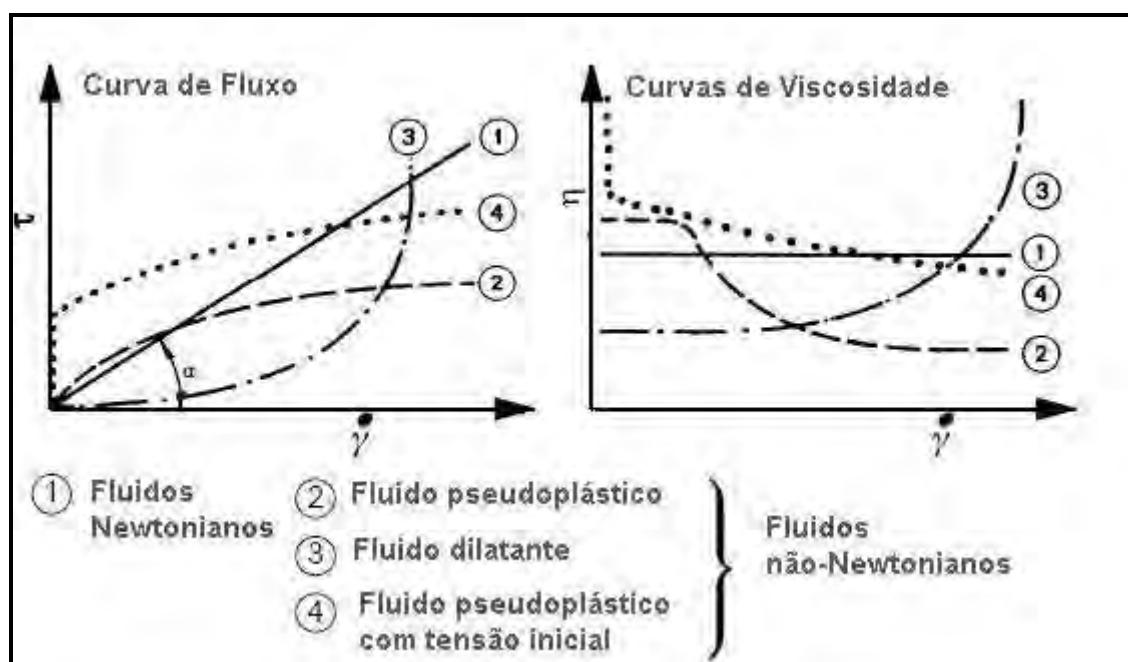
As propriedades reológicas de fluidos Newtonianos são independentes da taxa de cisalhamento, sendo dependentes somente da composição e da temperatura. Para um fluido Newtoniano ideal, a tensão de cisalhamento é uma função linear da taxa de cisalhamento (SHARMA et al. 2000).

Líquidos simples (como a água), soluções de baixa massa molecular, dispersões diluídas e soluções poliméricas diluídas apresentam um comportamento Newtoniano. Muitos alimentos, como leite, suco de maçã, suco de laranja, vinho e cerveja exibem um comportamento Newtoniano. Suspensões de amido gelatinizado são fluidos não-Newtonianos, que podem exibir tensão residual a baixas taxas de deformação (SHARMA et al. 2000).

Os fluidos não-Newtonianos podem ser dependentes ou independentes do tempo. Para os fluidos não-Newtonianos independentes do tempo, à temperatura e composição constantes, a viscosidade aparente depende da taxa ou da tensão de cisalhamento (RAO; RIZVI, 1986).

A Figura 9 apresenta o comportamento de fluxo para os fluidos não-Newtonianos.

FIGURA 9 – CURVAS DE FLUXO PRA OS FLUIDOS NÃO-NEWTONIANOS

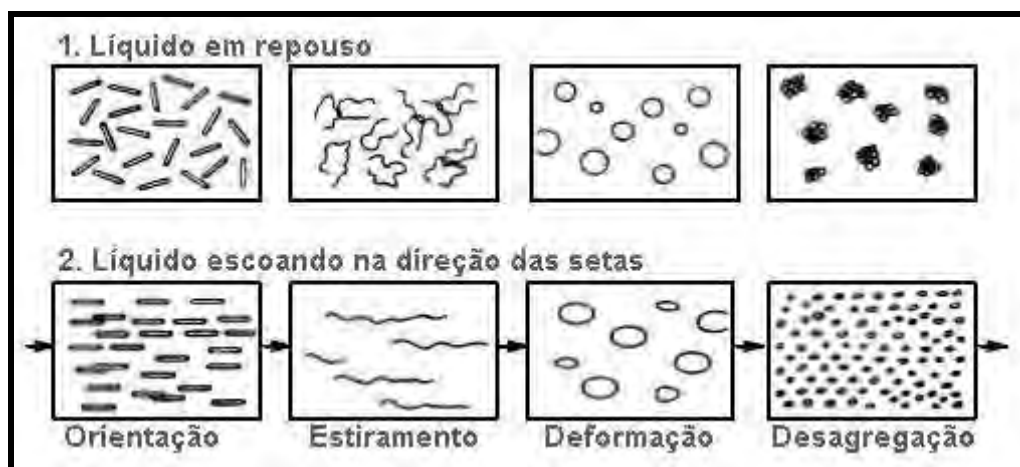


Fonte: HAMINIUK (2007a).

a) Fluidos pseudoplásticos

Muitos fluidos apresentam uma queda drástica na viscosidade quando se aumenta a taxa de cisalhamento. Fluidos em que a viscosidade diminui com o aumento da taxa de cisalhamento são chamados pseudoplásticos. Muitas substâncias, como emulsões, suspensões ou dispersões de alta importância técnica e comercial pertencem a esse grupo. Esses fluidos em repouso apresentam um estado desordenado, e quando submetidos a uma tensão de cisalhamento, suas moléculas tendem a se orientar na direção da força aplicada (Figura 10). Quanto maior a tensão aplicada, maior será a ordenação. Consequentemente, a viscosidade aparente será menor (HOLDSWORTH, 1971).

FIGURA 10 – DISPERSÕES EM REPOUSO E ESCOANDO ATRAVÉS DE UM TUBO



Fonte: SCHARAMM (2000) em HAMINIUK (2007a).

b) Fluidos dilatantes

Os fluidos dilatantes apresentam o comportamento inverso ao fenômeno da pseudoplasticidade, ou seja, a viscosidade do fluido aumenta à medida que aumenta a taxa de cisalhamento. Esse tipo de fluxo somente é encontrado em líquidos que contém uma alta proporção de partículas rígidas insolúveis em suspensão (BOURNE, 1982). Alguns tipos de mel e também suspensões de amido se enquadram nessa categoria (SHARMA et al.2000; STEFFE, 1996).

c) Fluidos de Bingham

Segundo McClements (2010), o fluido de Bingham se comporta como um sólido sob condições estáticas. Uma certa quantidade de força deve ser aplicada antes que o fluxo seja induzido (tensão inicial). Alguns exemplos de fluidos alimentícios que representam esse comportamento são: molhos de tomate, maionese, clara de ovo batida e margarina.

d) Tixotropia e reopexia – fluidos dependentes do tempo

Materiais tixotrópicos e reopéticos, exibem, respectivamente, aumento e diminuição na tensão de cisalhamento (e viscosidade aparente) sob tempo e taxa de

cisalhamento fixo. O termo tixotropia refere-se ao decréscimo da viscosidade tempo-dependente, devido ao cisalhamento e subsequente recuperação da viscosidade quando o cisalhamento é interrompido (STEFFE, 1996).

O estudo do comportamento reológico de dispersões de amido em regime estacionário pode ser realizado após ou durante a gelatinização (formação do gel ocorre no próprio reômetro). A caracterização reológica depois da gelatinização do amido pode diferir entre autores nas condições de gelatinização, temperatura, concentração, taxa de cisalhamento e equipamento de aquecimento. Para a gelatinização do amido podem ser utilizadas autoclaves, viscoamilógrafos (Brabender), recipientes encamisados, trocadores de calor de superfície raspada e aquecimento com agitação a temperaturas menores ou maiores que 100°C (LAGARRIGUE; ALVAREZ, 2001).

3.3.7.2 Modelos reológicos

A modelagem provê meios para representar uma larga quantidade de dados reológicos em termos de expressões matemáticas. Muitas formas de equações são possíveis e aceitas para uma grande quantidade de problemas práticos envolvendo materiais homogêneos, os quais não apresentam mudança de fase na faixa de condições considerada (SCHARAMM, 2000).

O ajuste de curvas reológicas apresenta duas principais vantagens:

- No controle de qualidade é mais fácil definir as faixas de tolerância em torno dos coeficientes padrão de regressão, do que comparar curvas padrões com um fluxo em particular.
- Comparar resultados de testes obtidos por diferentes reômetros frequentemente requer valores de tensão de cisalhamento/viscosidade a uma taxa de cisalhamento específica, as quais provavelmente não são muito idênticas com as taxas de cisalhamento dos pontos de dados da curva de fluxo em regime-permanente. Um cálculo de regressão que determinará a melhor equação de ajuste permitirá em segundos calcular qualquer valor intermediário de tensão de cisalhamento/viscosidade necessários para a comparação com outros dados reológicos (SCHARAMM, 2000).

Na literatura muitos modelos são usados para caracterizar diferentes produtos alimentícios, desde molhos para saladas a alimentos para bebê. Normalmente utilizam-se modelos de dois e três parâmetros para o ajuste de dados reológicos. Alguns dos modelos reológicos mais utilizados são os modelos Lei da Potência, (Ostwald-De-Walle) de dois parâmetros, e Herschel-Bulkley de três parâmetros (PELEGRINE et al. 2002).

Muitos fluidos alimentícios exibem comportamento pseudoplástico e são caracterizados através do modelo Lei da Potência, equação 4 (STEFFE, 1996):

$$\tau = K\gamma^n \quad (4)$$

onde:

K = Coeficiente de consistência (Pa.s)

n = Índice de comportamento (adimensional)

γ = Taxa de cisalhamento (s^{-1})

τ = Tensão de cisalhamento (Pa)

A viscosidade aparente é expressa como (equação 5):

$$\eta_{ap} = \frac{\tau}{\gamma} = K.\gamma^{n-1} \quad (5)$$

Se o índice de comportamento reológico n for > 1 o fluido é considerado dilatante, o qual corresponde ao fenômeno inverso da pseudoplasticidade, pois a viscosidade do fluido aumenta à medida que aumenta a taxa de cisalhamento. Se n for < 1 o fluido é considerado pseudoplástico (STEFFE, 1996).

Os modelos reológicos de três parâmetros têm sido muito utilizados para o ajuste de dados reológicos obtidos de diversos produtos alimentícios. A relação geral que descreve o comportamento dos fluidos não-Newtonianos é o modelo de Herschel-Bulkley (equação 6). Esse modelo é uma forma modificada da Lei da Potência (RAO; COOLEY, 1982), o que diferencia um do outro é a presença ou ausência do termo da tensão de cisalhamento inicial.

$$\tau = \tau_o + K\gamma^n \quad (6)$$

onde:

τ = Tensão de cisalhamento (Pa)

τ_o = Tensão de cisalhamento inicial (Pa)

K = Coeficiente de consistência (Pa.sⁿ)

n = Índice do comportamento do fluido (adimensional)

γ = Taxa de cisalhamento (s⁻¹)

Dispersões gelatinizadas de amido geralmente são representadas pela Lei da Potência (SELF et al. 1990; RAMASWAMY et al. 1995; OKECHUKWU; RAO, 1995; NGUYEN et al. 1998, XU; RAPHAELIDES, 1998; NURUL et al. 1999) ou pelo modelo de Herschel-Bulkley (CHRISTIANSON; BAGLEY, 1984; DOUBLIER et al. 1987, RAMASWAMY et al. 1995; BHATTACHARYA; BHATTACHARYA, 1996) outros modelos como o plástico de Bingham, Casson, Mizrahi-Berk tem sido testados (LAGARRIGUE; ALVAREZ, 2001).

Um outro modelo que vem sendo bastante utilizado para a caracterização de suspensões em reologia é o modelo de Cross, que correlaciona a viscosidade aparente com a taxa de cisalhamento (SANTOS, 2009). Esse modelo é em homenagem ao reólogo Malcolm Cross (equação 7) que estudou produtos inorgânicos e dispersões de pigmentos (NÚÑEZ-SANTIAGO,BELLO-PÉREZ; TECANTE, 2004):

$$\eta = \frac{\eta_o}{1 + K\gamma^n} \quad (7)$$

onde:

η = Viscosidade aparente (Pa.s)

η_o = Patamar de viscosidade constante onde a taxa de cisalhamento é próxima de zero (Pa.s)

K = Coeficiente de consistência (Pa.sⁿ)

n = Índice do comportamento do fluido (adimensional)

γ = Taxa de cisalhamento (s⁻¹)

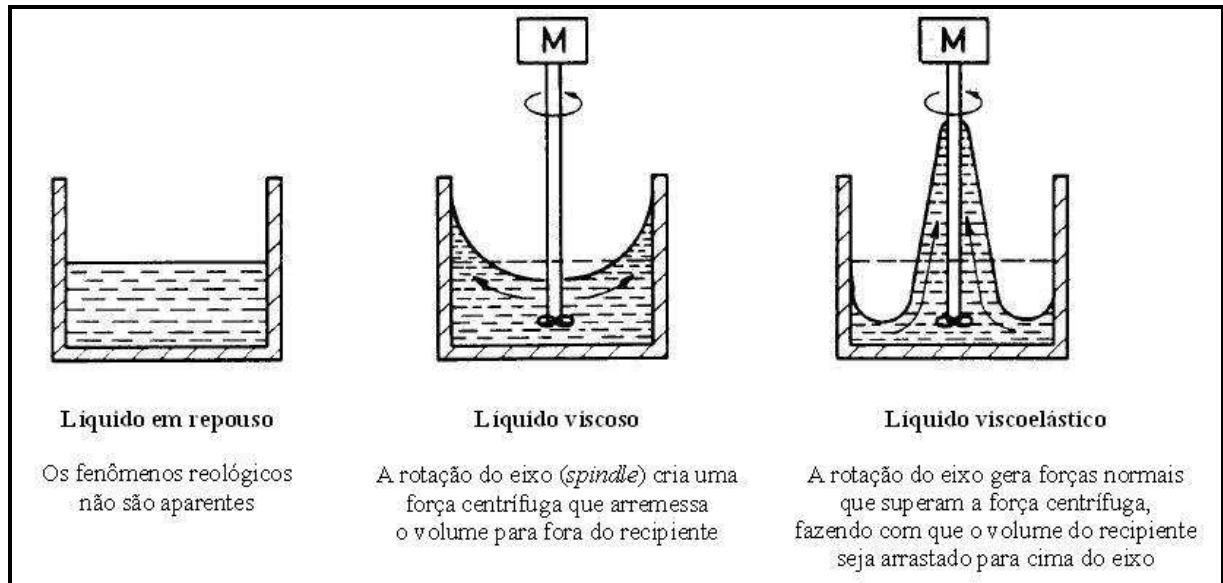
3.3.7.3 Comportamento viscoelástico

Todos os fluidos alimentícios possuem curvas de fluxo únicas e essas informações são muito úteis em um grande número de aplicações industriais. Do ponto de vista da engenharia, as curvas de fluxo em regime estacionário, são os meios mais valiosos para caracterizar o comportamento reológico de fluidos de importância na indústria de alimentos. A viscosidade é a propriedade de todos os fluidos, independentemente se eles exibem ou não comportamento elástico; no entanto, muitos fenômenos não podem ser descritos simplesmente em função da viscosidade e o seu comportamento elástico deve ser levado em consideração.

A Figura 11 apresenta o comportamento dos fluidos viscosos e viscoelásticos quando submetidos ao cisalhamento. Durante a agitação ou mistura, os fluidos viscoelásticos podem subir no rotor impulsor num fenômeno conhecido como efeito Weissenberg. Isto pode ser observado em casa durante a mistura de uma massa para bolo ou quando as claras de ovos são batidas em uma batedeira (SHARMA et al. 2000).

Nos instrumentos oscilatórios, as amostras são submetidas a deformações e tensões que variam harmonicamente. Estes testes são os métodos dinâmicos mais comuns para estudar o comportamento viscoelástico de fluidos alimentícios. Os resultados são muito sensíveis para a composição química e estrutura física, sendo estes muito úteis em uma variedade de aplicações, como: avaliação da força de géis, monitoramento da gelatinização de amido, avaliação de coágulo em produtos lácteos, desenvolvimento de textura em produtos de panificação e produtos cárneos, testes de vida-de-prateleira e a correlação das propriedades reológicas com a percepção sensorial (STEFFE, 1996).

FIGURA 11 – DIFERENÇA DA RESPOSTA AO CISALHAMENTO DE FLUIDOS VISCOSOS E VISCOELÁSTICOS



Fonte: SCHARAMM (2000) em HAMINIUK (2007a).

Para um sólido Hookeano, a tensão aplicada a uma superfície resulta em uma deformação instantânea, a energia é totalmente armazenada. A deformação nesse caso é proporcional à tensão, ou seja, tensão e deformação estão em fase (SCHARAMM, 2000).

Para um líquido Newtoniano a tensão não é proporcional a deformação e sim proporcional a taxa de cisalhamento. Quando um sistema viscoso ideal é deformado sob uma força externa, a energia é totalmente perdida. Então, se for medido o ângulo de fase entre tensão e deformação, teremos uma medida do grau do comportamento sólido ou líquido, quantificados através do módulo de cisalhamento de armazenagem ou elástico (G') e módulo de perda ou viscoso (G'') (SCHARAMM, 2000).

Para melhor compreensão desses módulos, é importante entender alguns conceitos, entre eles o módulo de cisalhamento complexo (G^*) que representa a resistência total e a deformação do sistema, o qual é definido como: (equação 8)

$$G^* = \frac{\tau^o}{\gamma^o} \quad (8)$$

Onde: τ^o e γ^o representam a tensão total e deformação total do sistema.

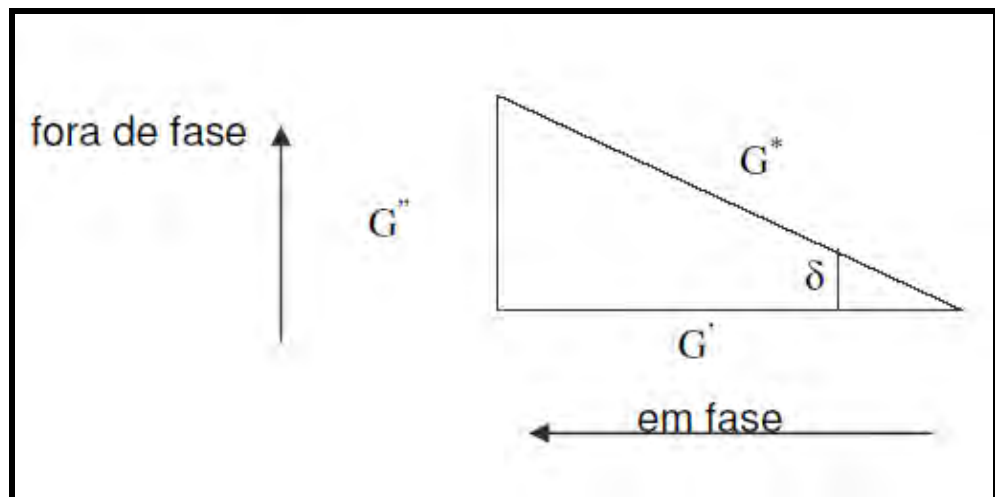
O módulo complexo pode ser subdividido em dois componentes (equação 9):

$$G^* = G' + G'' \quad (9)$$

Onde: G' é o módulo de armazenagem ou elástico e G'' é o módulo de perda ou viscoso (NAÉ, 1993).

Geometricamente os componentes do módulo complexo (G^*), são obtidos pelo triângulo, conforme a Figura 12:

FIGURA 12 – DEMONSTRAÇÃO GEOMÉTRICA DOS MÓDULOS: COMPLEXO, ELÁSTICO E VISCOSO



Fonte: NAÉ, 1993.

O ângulo de fase pode ser calculado matematicamente pela relação: (equação 10)

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (10)$$

Ou seja, a tangente de δ é uma maneira de relacionar o teor de energia perdida e armazenada.

Para um sólido puramente elástico, o G'' é igual a zero, e o módulo de armazenamento (G') é igual ao módulo de cisalhamento complexo (G^*), equação 11, o ângulo de fase é igual a zero, ou seja, toda a energia aplicada ao sistema é armazenada a cada ciclo (NAÉ, 1993).

$$G^* = G' \quad (11)$$

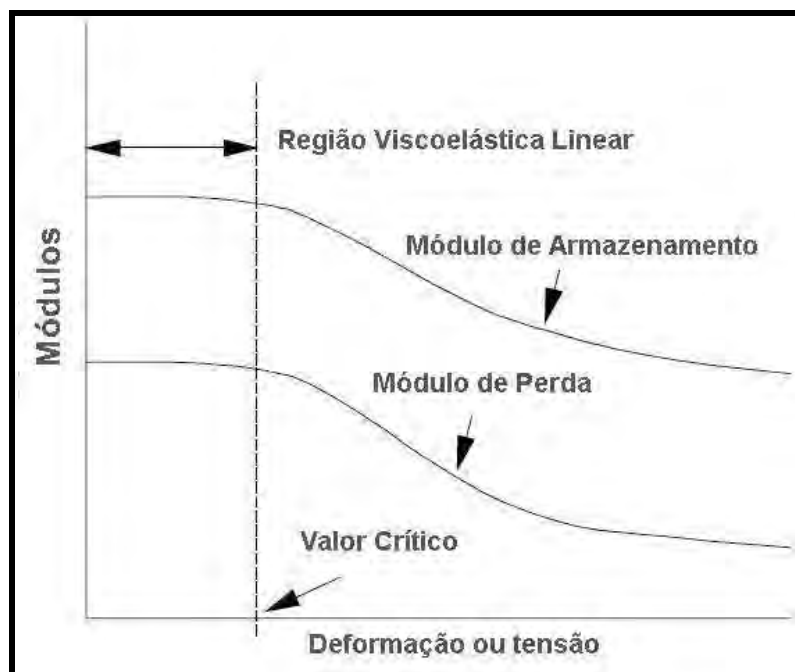
Já para um fluido Newtoniano, a viscosidade dinâmica (η^*) é igual ao módulo de perda (G'') e ao módulo de cisalhamento complexo (G^*), equação 12, o ângulo de fase é igual a 90° , ou seja, toda energia aplicada ao sistema é dissipada na forma de calor.

$$G^* = G'' = \eta^* \quad (12)$$

As propriedades reológicas podem ser caracterizadas em dois tipos de sistemas: não oscilatórios (a viscosidade absoluta é uma relação entre a tensão e taxa de cisalhamento) e oscilatórios (a viscosidade é dependente do módulo elástico e viscoso), denominada então de viscosidade complexa (LAPASIN; PRICIL, 1995).

Uma varredura de deformação ou tensão, conduzida pela variação da amplitude do sinal de entrada a uma frequência constante, é utilizada para determinar o limite da viscoelasticidade linear pela identificação do valor crítico do parâmetro de varredura. Na região viscoelástica linear, não é observado dependência da deformação e da tensão em relação à frequência. Os módulos de armazenamento e de perda versus os parâmetros de varredura estão representados na Figura 13 (LAPASIN; PRICIL, 1995).

FIGURA 13 – RESPOSTA TÍPICA DE UMA VARREDURA DE DEFORMAÇÃO OU TENSÃO MOSTRANDO A REGIÃO VISCOELÁSTICA LINEAR DEFINIDA PELO VALOR CRÍTICO DO PARÂMETRO DE VARREDURA



Fonte: STEFFE (1996).

A varredura de frequência é o modo mais comum de teste oscilatório porque mostra como o comportamento elástico e viscoso de um material varia com as taxas de aplicação de deformação e tensões. Nesse teste a frequência é aumentada enquanto que a amplitude do sinal de entrada (deformação ou tensão) é mantida constante. Varreduras de frequência são muito úteis na comparação, de “impressões digitais” de diferentes produtos alimentícios ou na comparação do efeito de vários ingredientes e processos de tratamento na viscoelasticidade. Materiais usualmente exibem características mais parecidas com sólidos em altas frequências (STEFFE, 1996).

Uma varredura de tempo isotérmica, onde a frequência e a amplitude são constantes em relação ao tempo pode indicar mudanças estruturais tempo-dependente, tais como firmeza de coalhos para queijos ou iogurtes. Uma varredura de tempo pode ser conduzida em associação com uma mudança controlada na temperatura. Este tipo de teste é muito útil em estudo de problemas que envolvem temperatura induzida na mudança do comportamento reológico (STEFFE, 1996).

3.3.8 PROPRIEDADES HIGROSCÓPICAS DO AMIDO

Os produtos alimentícios em pó são bastante utilizados pela indústria, pois reduzem significativamente os custos de operações como embalagem, transporte, armazenamento e conservação, elevando o valor agregado dos mesmos. A melhor maneira de conhecer o comportamento higroscópico, dos produtos alimentícios em pó, é através das isotermas de sorção (DA COSTA, MEDEIROS; DA MATA, 2003).

O interesse teórico e prático de conhecer as isotermas de produtos desidratados é essencial para estabelecer condições ideais de conservação, de transformação e do dimensionamento dos equipamentos de secagem e transporte. O estudo da higroscopicidade e da tendência a formar agregados de alta consistência, *caking* de pós de frutas e legumes obtidos por diferentes processos de secagem é de fundamental importância para a estabilidade físico-química destes (RIGANAKOS et al. 1994).

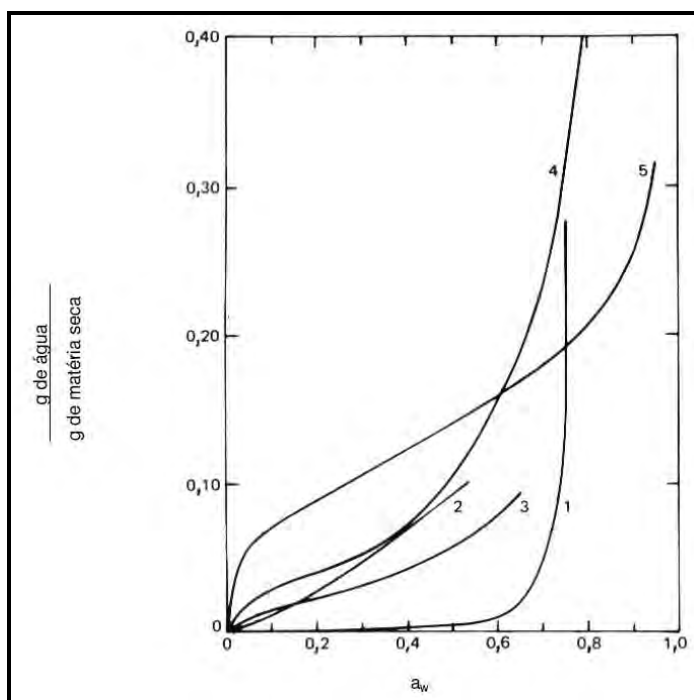
Segundo Labuza (1986) a relação existente entre a água e os outros componentes de um produto define a sua higroscopicidade, que é muito marcante nos produtos alimentícios. Quando os alimentos são expostos a uma determinada

umidade os mesmos reagem no sentido de ajustar sua própria umidade a uma condição de equilíbrio com o ambiente, e o ajuste ocorre quando a pressão de vapor da água na superfície do material se iguala à pressão de vapor da água do ar que o envolve. Diversos autores (SAMANIEGO-ESGUERRA et al. 1991; CHEN; JAYAS, 1998) afirmam que os valores de umidade de equilíbrio dos produtos biológicos dependem da espécie, variedade, do teor de umidade inicial e, principalmente, da temperatura e umidade relativa do ambiente em que se encontram.

As isotermas de sorção (dessorção e absorção) de água são dados que relacionam a quantidade de água de alimento com sua atividade de água, uma vez alcançado o equilíbrio, à temperatura constante. Constituem uma ferramenta que pode ser utilizada para prever mudanças na estabilidade dos alimentos, determinar métodos de estocagem, selecionar embalagens e ingredientes, além do subsequente desenvolvimento e otimização de equipamentos de secagem (STENEL, 2004).

A Figura 14 representa exemplos de isotermas de sorção de alguns alimentos:

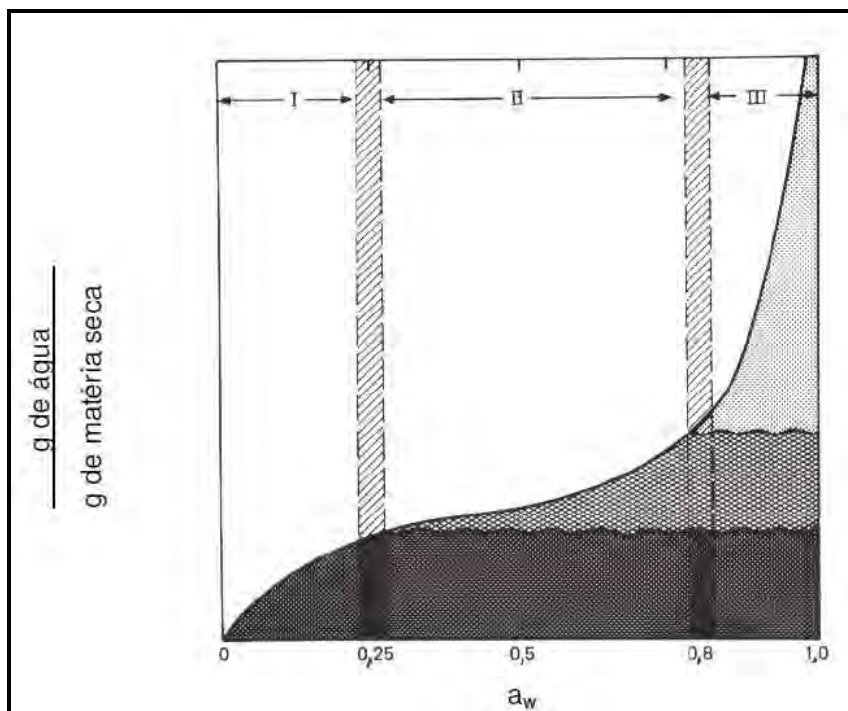
FIGURA 14 – VARIABILIDADE DE ISOTERMAS DE SORÇÃO DE ÁGUA EM ALIMENTOS



(1) Produto com grande quantidade de sacarose; (2) extrato de chicória liofilizado; (3) café; (4) extrato em pó de pâncreas de suíno; (5) amido de arroz.
Fonte: FENNEMA (2000), citado por MUCCILLO (2009).

Em isotermas típicas de alimentos (Figura 15), podem-se distinguir três zonas pouco delimitadas (I, II e III) que indicam a forma como a água está ligada ao alimento (FENNEMA, 2000).

FIGURA 15 – ZONAS CARACTERÍSTICAS DE ISOTERMA DE SORÇÃO EM UM ALIMENTO



Fonte: FENNEMA (2000).

As definições dadas a estas zonas, segundo Fennema (2000), são descritas a seguir:

- **Zona I:** representa a água mais fortemente ligada e menos móvel. Corresponde à água da camada monomolecular fixa aos grupos polares de certos compostos. A sua extração é muito difícil, não é congelável e não se encontra disponível para atuar como solvente ou reagente, comportando-se simplesmente como parte integrante do sólido. A entalpia de vaporização dessa água é muito maior que da água pura. Corresponde a uma atividade de água (a_w) inferior a 0,2 até 0,3. O limite entre as zonas I e II é conhecido como o conteúdo de umidade da monocamada do alimento, que pode ser interpretada como a quantidade de água necessária para formar uma monocamada sobre os grupos altamente polares e acessíveis de matéria seca.

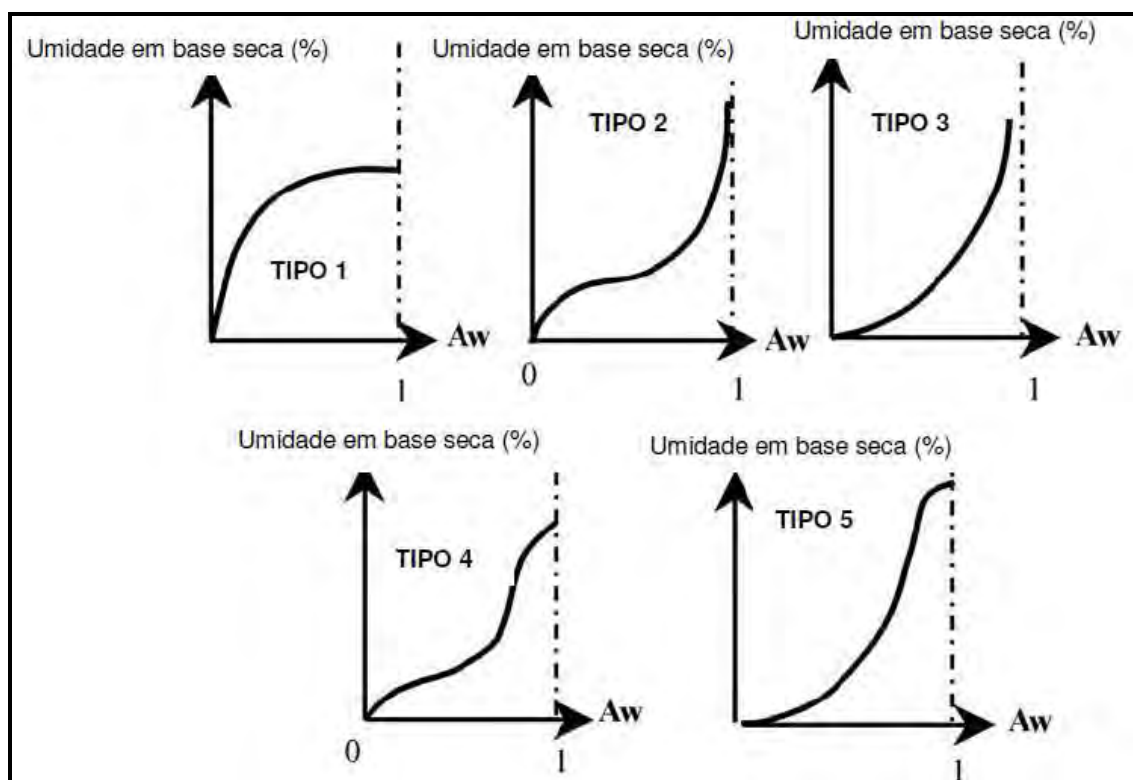
- **Zona II:** representa a água correspondente às camadas de hidratação dos constituintes solúveis (proteínas, açúcares, sais, etc) e está ligada por pontes de hidrogênio e interações dipolo-dipolo ou retida fisicamente em microcapilares de diâmetro inferior a 1 μm . O ponto de congelamento e a capacidade solvente da água encontram-se muito reduzidos, sendo que a a_w está entre 0,2-0,3 e 0,8 aproximadamente. A entalpia de vaporização da água é moderadamente maior do que a da água pura, o que depende da proximidade da água aos constituintes não aquosos. A água que se adiciona à um alimento com um conteúdo de água no limite das zonas I e II, iniciará processos de dissolução, atuará como solvente e promoverá o inchamento da matriz sólida. O início dos processos de dissolução mobilizará os reagentes, determinando assim uma aceleração da velocidade das reações.
- **Zona III:** representa a maior parte da água dos tecidos frescos, é a água menos ligada e mais móvel (molecularmente) dos alimentos. Pode ser facilmente eliminada por diversos procedimentos. Sua retenção é determinada pelo pH e pelas forças iônicas sendo a responsável pela alteração dos alimentos, já que está disponível para o desenvolvimento de microrganismos e para as reações químicas. Corresponde a valores de a_w entre 0,8 e 0,99. A entalpia de vaporização da água é essencialmente igual a da água pura. Esta água é facilmente congelável.

Ao tratar-se de amidos, Al-Muhtaseb et al. (2004b) comentam que a isoterma é atribuída à pontes de hidrogênio formadas pela molécula de água e os grupamentos hidroxila disponíveis tanto nas regiões amorfas, quanto nas superfícies das regiões cristalinas, sendo que essas últimas exibem uma resistência típica à penetração de solvente. Para os autores, a água afeta a estrutura do grânulo de amido, pois tem um efeito plastificante das regiões amorfas que é reduzido sob baixos valores de atividade de água, fazendo com que, nesse caso, a mobilidade da região amorfa seja restrita. Entretanto, sob valores mais altos de atividade de água a umidade adsorvida causa uma solubilidade do biopolímero com conseqüente redução de cristalinidade e aumento da disponibilidade de grupos polares para estabelecer ligações com a água, gerando a formação de ligações entre a água e o polissacarídeo.

Dependendo da natureza do alimento em questão (pó, cristalino ou amorfo), cinco tipos de isotermas podem ocorrer. Estes cinco tipos foram descritos em 1983,

por Brunauer, Emmet e Teller (B.E.T) (Figura 16). O Tipo 1 é conhecido como isoterma de Langmuir e é obtido pela adsorção de gás na camada monomolecular em sólidos porosos. O Tipo 2 é a isoterma sigmóide, obtida por produtos solúveis e é representada por uma curva assintótica. O Tipo 3, conhecida como isoterma de Flory-Huggins, ocorre pela adsorção de um solvente ou substâncias como glicerol, abaixo da temperatura de transição vítrea. A isoterma do Tipo 4 descreve a adsorção gerada por um sólido hidrofílico até a máxima hidratação dos sítios de adsorção e por fim, a isoterma do Tipo 5, é a isoterma de adsorção multicamada de Brunauer, Emmet e Teller, observada pela adsorção de vapor de água, relacionada aos Tipos 2 e 3. As isotermas mais comumente encontradas para produtos alimentícios são as do Tipo 2 e 4 (MATHLOUTHI; ROGÉ, 2003).

FIGURA 16 – TIPOS DE ISOTERMAS DESCRITOS POR BRUNAUER, EMMET E TELLER EM 1983.



Fonte: MATHLOUTHI; ROGÉ (2003).

Os métodos utilizados para construção das isotermas de sorção de umidade podem ser classificados em: (a) método gravimétrico, onde o material é colocado em equilíbrio com o ar a uma determinada temperatura e umidade relativa e a umidade do material é medida e, (b) métodos em que o ar é colocado em equilíbrio com o

material a uma determinada temperatura e a umidade relativa do ar é medida. Rao e Pfof (1978) concluíram que estes últimos são mais simples e mais rápidos, no entanto, o método gravimétrico foi recomendado como método padrão (SPIESS; WOLF, 1987).

Embora existam vários modelos matemáticos para descrever as isotermas de alimentos em pó, não existe uma única equação que apresente resultados acurados que representem toda a faixa de atividade de água para todos os tipos de alimentos (AL-MUHTASEB, MCMINN; MAGEE, 2004a).

Labuza (1975) atribui isso ao fato de que a água é associada na matriz dos alimentos por diferentes mecanismos e em diferentes regiões de atividade de água. Modelos disponíveis na literatura para descrever as isotermas de sorção de umidade podem ser divididos em várias categorias: como modelos cinéticos baseados em mono-camada (modelo de B.E.T. modificado), modelos cinéticos baseados em multi-camadas e filmes condensados (modelo de GAB), modelos semi-empíricos (modelos de Ferro-Fontan, Henderson e Halsey) e modelos empíricos (modelos de Smith e Oswin).

O modelo de B.E.T. representa um marco na interpretação de isotermas de multi-camadas. Muitos pesquisadores modificaram a equação com o objetivo de melhorar o ajuste em produtos com atividade de água até 0,9 (AGUERRE, SUAREZ; VIOLLAZ, 1989).

O modelo de GAB é considerado o mais versátil disponível na literatura e foi adotado pelo grupo de pesquisadores de alimentos do oeste europeu COST 90 (VAN DEN BERG; BRUIN, 1981). Peleg (1993) propôs um modelo de quatro parâmetros e verificou que o modelo pode ser utilizado tanto em isotermas sigmoidais como não-sigmoidais, e que o modelo se ajusta tão bem quanto o modelo de GAB.

O modelo de Smith (1947) é utilizado para descrever as isotermas de sorção de materiais biológicos como amido e celulose. Henderson (1952) propôs um modelo semi-empírico para o equilíbrio de umidade em grãos de cereais. Chirife e Iglesias (1978) relataram que os modelos de Halsey e Oswin também são bastante versáteis.

Al-Muhtaseb, McMinn e Magee (2004a) avaliaram vários modelos matemáticos para ajustar isotermas de amido de batata, com alto teor de amilose e alto de amilopectina e concluíram que os modelos que apresentaram boa

representação dos dados experimentais na faixa de atividade de água de 0,05 a 0,95 foram: o modelo empírico de quatro parâmetros (Peleg), o modelo cinético de três parâmetros (GAB) e o modelo semi-empírico de três parâmetros Ferro-Fontan. Verificaram ainda que o modelo de Smith apresentou o melhor ajuste na faixa de atividade de água de 0,3 a 0,95.

No presente trabalho as isotermas foram ajustadas com os modelos de: B.E.T., GAB, Peleg, Oswin e Smith que são modelos bastante utilizados na área de alimentos.

As equações dos modelos matemáticos citados encontram-se descritas na Tabela 7, conforme as equações 13 a 17:

TABELA 7 – MODELOS DE AJUSTE DAS ISOTERMAS DE SORÇÃO DE ÁGUA

MODELO	EQUAÇÃO
GAB (VAN DER BERG; BRUIN, 1981)	$U_{eq} = \frac{X_m C K a_w}{(1 - K a_w)(1 - K a_w + C K a_w)} \quad (13)$
Oswin (OSWIN, 1946)	$U_{eq} = a \left(\frac{a_w}{(1 - a_w)} \right)^b \quad (14)$
Smith (SMITH, 1947)	$U_{eq} = a + [b \log(1 - a_w)] \quad (15)$
Peleg (PELEG, 1993)	$U_{eq} = k_1 a_w^{n_1} + k_2 a_w^{n_2} \quad (16)$
BET (AGUERRE et al. 1989)	$\frac{U_{eq}}{X_m} = \frac{C a_w}{1 - a_w} \left[\frac{1 - (n+1)(a_w)^n + n(a_w)^{n+1}}{(1 - (1-C)a_w - C(a_w)^{n+1})} \right] \quad (17)$

U_{eq} – umidade de equilíbrio (% base seca); a_w – atividade de água; X_m – umidade na monocamada molecular; C e K – parâmetros que dependem da natureza e da temperatura do produto; a e b parâmetros de ajuste do modelo; n – número de camadas moleculares; k_1 e k_2 , n_1 e n_2 – constantes do modelo.

Entre os trabalhos para determinação de isotermas podem ser citados: isotermas de farinha de arroz pré-gel (ASCHERI, GUISSONI; MOURA, 2007), beterraba em pó (DA COSTA, MEDEIROS; MATA, 2003), cebola em pó (DEBNATHA, HEMAVATHYA; BHATB, 2002), tomate em pó (GOULA et al. 2008), amido de milho (PENG et al. 2007), proteína de soja (CASSINI et al. 2006), chá verde (SINIJA; MISHRA, 2008), amido de batata com alto e baixo teor de amilose (AL-MUHTASEB, McMINN; MAGGE. 2004a), biscoitos (AROGBA, 2001), quinoa (TOLABA et al. 2004), pitanga em pó (ALEXANDRE, FIGUEIREDO; QUEIROZ,

2007), amido de pinhão (MUCCILLO, 2009) e polpa de banana (GOUVEIA et al. 2004).

No presente estudo foi realizado o levantamento das isotermas de sorção para amido de banana verde em diferentes pré-tratamentos até então não reportado na literatura.

3.3.9 AMIDO MODIFICADO E SUAS APLICAÇÕES NA INDÚSTRIA

O amido é o agente espessante e geleificante mais utilizado na indústria de alimentos permitindo o desenvolvimento de um grande número de produtos, como sopas, pudins, flans, cremes, molhos, maioneses, alimentos prontos e semi-prontos para o consumo, entre outros (MUCCILLO, 2009).

Nos últimos anos, tem se verificado o esforço de pesquisadores em encontrar novas fontes de amido nativos não convencionais, com propriedades necessárias para a indústria alimentícia, tais como ausência de sinérese, transparência, estabilidade e solubilidade a frio, por exemplo (ZHANG et al. 2005). Mesmo o amido nativo sendo um bom estabilizador de textura e regulador em sistemas alimentícios, possui limitações como baixa resistência e decomposição térmica e a alta tendência à retrogradação, que limita o seu uso para algumas aplicações industriais (HERMANSSON; SVEGMARK, 1996).

A indústria vem procurando amidos nativos com propriedades específicas, principalmente para resistir a tratamentos industriais que desestruturam a rede do gel de amido, como: temperaturas altas (hidrólise do gel de amido e diminuição da viscosidade), temperaturas baixas (que ocasionam a sinérese do produto), condições de alta acidez (desnaturação da estrutura do gel de amido) e fortes tensões mecânicas (corte, homogeneização, entre outros) (BERMUDEZ, 1997).

Para contornar os problemas de funcionalidade dos amidos nativos, realiza-se a prática de modificação da molécula do polissacarídeo, com fins de alteração das propriedades funcionais para melhor adequação às necessidades do mercado.

As modificações do amido podem ser divididas em físicas, químicas, enzimáticas e combinadas. A geleificação e a posterior eliminação da umidade do amido permitem a obtenção de amidos pré-gelatinizados, solúveis em água e base para confecção de alimentos previamente preparados (MUCCILLO, 2009).

Os amidos podem ser ácido-modificados para reduzir a viscosidade e serem utilizados nas indústrias têxteis, de papel e de alimentos. Os modificados oxidados de géis muito claros e de baixa viscosidade a quente são usados em confecções de doces de goma mais claros e mais suaves. Os amidos de ligações cruzadas apresentam alta resistência à ação mecânica e enzimática e são usados na produção de alimentos com baixo pH. Os acetilados apresentam redução na tendência a retrogradação (CEREDA; VILPOUX, 2003).

Os amidos fosfatados são recomendados para alimentos refrigerados ou congelados. Os grupamentos iônicos introduzidos na estrutura do amido repelem fisicamente a fração amido e reduzem a tendência a retrogradação. São obtidos pelo tratamento com ácido fosfórico, com a introdução de um grupamento iônico fosfato o na estrutura do amido (CEREDA; VILPOUX, 2003).

Processos enzimáticos dão origem às dextrinas, maltose e glucose, açúcares mais ou menos complexos, com diferentes graus de doçura. As dextrinas são as bases para produção de maltose e glucose, sendo usadas em alimentos e bebidas, fermentadas ou não.

O amido modificado por oxidação (polvilho azedo), muito utilizado na fabricação de pão de queijo, adquire a propriedade de expansão que outros amidos nativos não têm (CEREDA et al. 2001). A Tabela 8 descreve os principais tipos de amido modificado e as técnicas de modificação.

TABELA 8 – TIPOS DE MODIFICAÇÃO DO AMIDO E TÉCNICAS DE PREPARAÇÃO

MODIFICAÇÃO	TIPO	TÉCNICA DE PREPARAÇÃO
Física	Aquecimento /Umidificação	1) Aquecimento do amido a temperaturas maiores do que a temperatura de gelatinização, com umidade suficiente para causar o processo de gelatinização. 2) Anelamento: aquecimento do amido a temperaturas menores do que a temperatura de gelatinização por grandes períodos de tempo.
	Pré-Gelatinização	Processo que utiliza cilindros aquecidos com vapor (<i>Drum dryer</i>) ou sistema <i>spray-dryer</i> .
Conversão	Hidrólise parcial ácida	Tratamento com ácido clorídrico, orto-fosfórico ou sulfúrico.
	Hidrólise enzimática parcial	Tratamento de uma solução aquosa de amido sob temperaturas menores do que a de gelatinização com a utilização de uma ou mais enzimas amilolíticas.
	Tratamento com álcali	Tratamento com hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio.
	Oxidação/ <i>Bleaching</i>	O tratamento pode ser feito com ácido peracético e/ou peróxido de hidrogênio, hipoclorito de sódio, cloreto de sódio, permanganato de potássio, persulfato de amônia e dióxido de enxofre.
	Piroconversão (dextrinização)	Tratamento com pirodextrinas, preparado por tostagem do amido acidificado.
Derivatização	Esterificação	Esterificação com óxido propílico.
	Esterificação	1) Esterificação com anidrido acético ou acetato vinílico. 2) Esterificação com anidrido acético e anidrido adípico. 3) Esterificação com anidrido octenilsuccínico.
	Ligação Cruzada	1) A eterificação pode ser feita com: ácido ortofosfórico, ortofosfato de sódio ou potássio e tripolifosfato de sódio. 2) Esterificação com trimetafosfato de sódio ou oxicloreto de fósforo 3) Combinação dos tratamentos 1 e 2

Fonte: MUCCILLO (2009).

Considerando-se o custo dos amidos modificados, Muccillo (2009) verificou que, de maneira geral, produtos mais sofisticados e onerosos levam esses amidos e, em contrapartida, produtos mais populares têm, em suas formulações, amidos nativos.

É importante destacar que na rotulagem dos alimentos a denominação “amido modificado” cabe apenas aos amidos que foram submetidos a tratamentos químicos. No caso dos amidos pré-gelatinizados, que são submetidos apenas a

processos físicos (tratamento térmico), aparecem como “amido” na lista de ingredientes (BRASIL, 1997).

O amido de banana verde aparentemente apresenta propriedades funcionais similares ao amido de milho, com potencial aceitabilidade, por ser insípido, enquanto é relativamente diferente de amidos de outras fontes. Para Juarez-Garcia et al. (2006) o amido de banana verde pode ser aplicado como ingrediente em iogurtes, ketchup, na substituição de farinha de banana, e em certas proporções, como substituto de farinha de trigo em forneados e na preparação de produtos fritos.

Um estudo conduzido por Osório-Diaz et al. (2008) mostrou que macarrão preparado com amido de banana verde exibiu limitada digestibilidade devido a seu conteúdo de amido resistente e moderado índice glicêmico.

Uma revisão realizada por Aurore, Parfait e Fahrasmane (2008) apontou que atualmente não existe aplicação real do amido de banana verde. No Brasil, existe a comercialização de farinha de banana verde, como substituto parcial de farinhas convencionais.

Modificações químicas no amido de banana verde foram investigadas por Bello-Pérez et al. (1999); Siritwong, Tulyathan e Waiprib (2003); Waliszewski, et al. (2003); Núñez-Santiago, Bello-Pérez e Tecante (2004); Oliveira do Nascimento et al. (2006); Juarez-Garcia et al. (2006); Nimsung, Thongngam e Naivikul (2007); de la Torre-Gutiérrez, Chel-Guerrero e Betancur-Ancona (2008).

Esses estudos indicaram que o amido banana de verde é apropriado para aplicações que requerem alta quantidade de amilose e alta retrogradação, haja vista que pesquisa com a variedade *M. balbisiana* indicou que o amido é inadequado para aplicação em produtos refrigerados e congelados, pela exibição de alta sinerese. Modificações químicas no amido de banana verde melhoraram essas características.

Dadas as suas propriedades, o amido de banana verde tem aplicação potencial em sistemas de alimentos que requerem processamento em alta temperatura como: doces, salsichas, produtos forneados e enlatados. Amidos de banana fosforilados e hidroxipropilados mostraram melhora na claridade e amidos fosfatados mostraram melhor estabilidade ao congelamento.

Outra alternativa apontada atualmente na área de alimentos e mais recentemente para modificação de polímeros é técnica de ultra-som. Uma descrição desse método está descrita no tópico a seguir.

3.3.9.1 Modificação do amido com aplicação de ultra-som

A técnica de ultra-som é um meio físico bastante efetivo para a quebra de estruturas celulares, este efeito pode ser utilizado para extração de materiais intracelulares, como por exemplo, o amido contido na matriz celular (SUSLICK, 1998).

As ondas sonoras audíveis estão na faixa de frequência de 20 a 20.000 Hz e as faixas de onda *ultra-sônicas* são aquelas com frequência acima de 20.000 Hz. As ondas com frequência abaixo de 20 Hz são as ondas infra-sônicas. Nas aplicações em engenharia as frequências de ultra-som estão na faixa de 2 a 20 MHz que promovem um balanço entre atenuação (redução de sinal), dispersão e largura do feixe (MCCARTHY, WANG; MCCARTY, 2005).

Um sistema para produção de ondas ultra-sônicas consiste de 3 partes: gerador, transdutor e o sistema de aplicação propriamente dito, sendo que o gerador é a fonte de energia e o transdutor é um dispositivo que converte um tipo de energia em outro. Os transdutores ultra-sônicos convertem energia elétrica em energia mecânica e vice-versa, ou energia elétrica em acústica. As ondas ultra-sônicas são geradas por transdutores ultra-sônicos, também chamados simplesmente de transdutores (MULET et al. 2003).

Existem 3 tipos principais de transdutores:

- 1) Fluido impulsionado (Fluid-driven): produz uma onda acústica onde a energia cinética do fluido faz parte do sistema vibratório
- 2) Magnetoestrutivo: consiste na passagem de eletricidade sobre metais especiais, criando vibrações que mudam a dimensão do material ao ser passado por um campo magnético, se este campo é cessado o material volta a sua forma original
- 3) Piezoelétrico: (mais comuns): consiste na variação das dimensões físicas de certos materiais (piezocerâmicos) sujeitos a campos elétricos produzindo energia acústica. O contrário também ocorre, ou seja, a aplicação de pressões. Pressões acústicas que causam variações nas dimensões de materiais piezoelétricos provocam o aparecimento de campos elétricos.

Equipamentos mais utilizados: banhos ultra-sônicos e sistemas de *probe*.

- Banhos ultra-sônicos: Este tipo de equipamento consiste em uma carcaça metálica com transdutores piezoelétricos aderidos no fundo da carcaça. Quando os transdutores vibram transmitem vibrações para o líquido. A obtenção de resultados é inconsistente devido a interferência da interface ar-líquido que produzem ondas estagnadas e um campo ultra-sônico irregular dentro do banho. Deve-se realizar um grande número de replicatas para obter resultados significativos (MULET et al. 2003).
- Sistema de *probe*: Consiste de um dispositivo (*probe* ou sonda) ligado ao transdutor, o dispositivo é usado para transmitir ou amplificar o sinal ultra-sônico e em qualquer caso, a sua extensão deve ser a metade do comprimento de onda ou múltiplo para manter as condições de ressonância do sistema. A forma do *probe* define o ganho de amplitude do sinal ultra-sônico. A cavitação produzida pela alta potência aplicada à pequena superfície do *probe* pode causar uma erosão no material, essa erosão implica num declínio da potência do ultra-som transmitido ao meio (MULET et al. 2003).

A Figura 17 apresenta um exemplo de equipamento de ultra-som, formado por um transdutor, que cria energia de alta vibração que são amplificadas e transferidas para um *probe* que está em contato direto com o fluido.

FIGURA 17 – EQUIPAMENTO GERADOR DE ULTRA-SOM COM SISTEMA DE PROBE



Fonte: <http://www.2spi.com/catalog/misc_lab/cell.html>

As técnicas de ultra-som desenvolvidas nas áreas de estudo de propagação do som e da clínica médica, chamaram a atenção de cientistas e engenheiros de alimentos para melhor compreender e caracterizar as propriedades de diversos tipos de produtos alimentícios (MCCARTHY, WANG; MCCARTY, 2005).

Algumas aplicações de ultra-som na indústria de alimentos incluem: emulsificação, homogeneização, cristalização (formação de pequenos cristais de gelo no congelamento), filtração, separação, alteração de viscosidade, inativação de enzimas e bactérias através da quebra da membrana celular (MASON, 1998).

A aplicação de ultra-som como etapa anterior ao processo de secagem de alimentos tem se mostrado bastante efetiva conforme estudo realizado por Mulet e colaboradores (2003). Os autores mostraram que a aplicação de pulsos elétricos previamente à secagem de produtos alimentícios promove aumento na cinética do transporte de massa proporcionando maior eficiência no processo de secagem, principalmente ao tratar de sistemas sólido-líquido (desidratação osmótica, por exemplo).

Um gerador de sinal pode produzir tanto ondas contínuas (*continuous wave*) ondas de pulso (*pulsed wave*). As ondas de pulso são periodicamente manifestadas em faixa de frequência sonora. As ondas contínuas são mais simples que as ondas

de pulso, já que as ondas de pulso envolvem grande complexidade na configuração da duração do pulso, circuito de pulso (intervalo entre duas transmissões), amplitude e centro de frequência (MCCARTHY, WANG; MCCARTY, 2005).

Em sistemas líquidos, suspensões, por exemplo, quando aplicado a sonicação ocorre um fenômeno chamado cavitação. A cavitação consiste no crescimento aparente e colapso de bolhas dentro do líquido (MASON, 1998).

O colapso afeta a transferência de massa similarmente à agitação a mecânica. Devido a natureza mecânica do som, as ondas ultra-sônicas produzem uma série de compressões e expansões rápidas no material. Em sólidos a mudança de pressão pode ser comparada a uma esponja quando apertada e imediatamente solta (FLOROS; LIANG, 1994).

O efeito esponja produz a saída de líquido de dentro da amostra e a entrada de líquido de fora para dentro. Estas compressões e expansões do material podem produzir micro-canais susceptíveis ao movimento do fluido que afetam a resistência interna a transferência de massa e melhoram o coeficiente convectivo de transferência de calor (MURALIDHARA et al. 1985).

A cavitação é o efeito primário que leva a iniciação das reações químicas no sistema. As bolhas de reação de cavitação rapidamente induzem à altos gradientes de pressões e altas velocidades locais da camada de líquido na vizinhança. Em seguida essas cavitações podem causar forças de cisalhamento que não apresentam influência significativa em moléculas pequenas, mas são capazes de quebrar as cadeias de polímeros maiores. Essa é a ação químico-mecânica do ultra-som em polímeros (amido, por exemplo). No entanto, ainda pouco se sabe sobre o mecanismo de ultra-som na quebra de cadeias de soluções aquosas (PORTENLAENGER; EUSINGER, 1997).

A técnica de aplicação de ultra-som tem tido bastante sucesso na modificação de vários tipos de amido (milho, batata, mandioca e batata doce) e polissacarídeos (IIDA et al. 2008). Os mesmos autores verificaram que a viscosidade de soluções de amido, a concentração de 5 a 10 %, podem ser reduzidas em duas ordens de magnitude com o tratamento com ultra-som por 30 minutos.

Czechowska-Biskup e colaboradores (2005) averiguaram que a aplicação de 360 kHz em solução aquosa de quitosana e amido é eficiente na redução da massa molecular de ambos os polissacarídeos. Jambrak et al. (2010) examinaram os efeitos do emprego de ultra-som em alta frequência 24 KHz nas propriedades físicas

e reológicas do amido de milho e consideram essa técnica promissora na modificação de amidos pelo fato de que os grânulos podem ser modificados pelas forças cavitacionais proporcionadas pela aplicação do ultra-som.

Essas propriedades foram avaliadas, no presente trabalho, para o amido de banana verde.

CAPÍTULO IV

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA (BANANA VERDE)

A banana verde foi obtida da região de Corupá (Santa Catarina) através da Central de Abastecimento S.A (CEASA-Curitiba). As bananas foram coletadas antes de entrar para a câmara de maturação, como mostra a Figura 18.

O critério utilizado para escolha da matéria-prima foi a coloração da casca, trabalhando-se somente com bananas de coloração totalmente verde (VON LOESEKE, 1950) da variedade Caturra (também chamada de Nanica) (*Musa cavendish*). Determinou-se os valores de umidade, sólidos solúveis, pH, acidez total e textura, para se padronizar o estágio de maturação das bananas coletadas para o presente trabalho (IZIDORO, 2007b).

As análises foram realizadas no laboratório de Tecnologia de Alimentos, do Programa de Pós-graduação da Universidade Federal do Paraná (UFPR), com exceção das análises de textura que foram realizadas no laboratório de Pesquisa Desenvolvimento e Inovação da Nutrimental S.A. Ind. e Com. de Alimentos.

FIGURA 18 – BANANAS VERDES NA CÂMARA DE MATURAÇÃO (CEASA-PR)

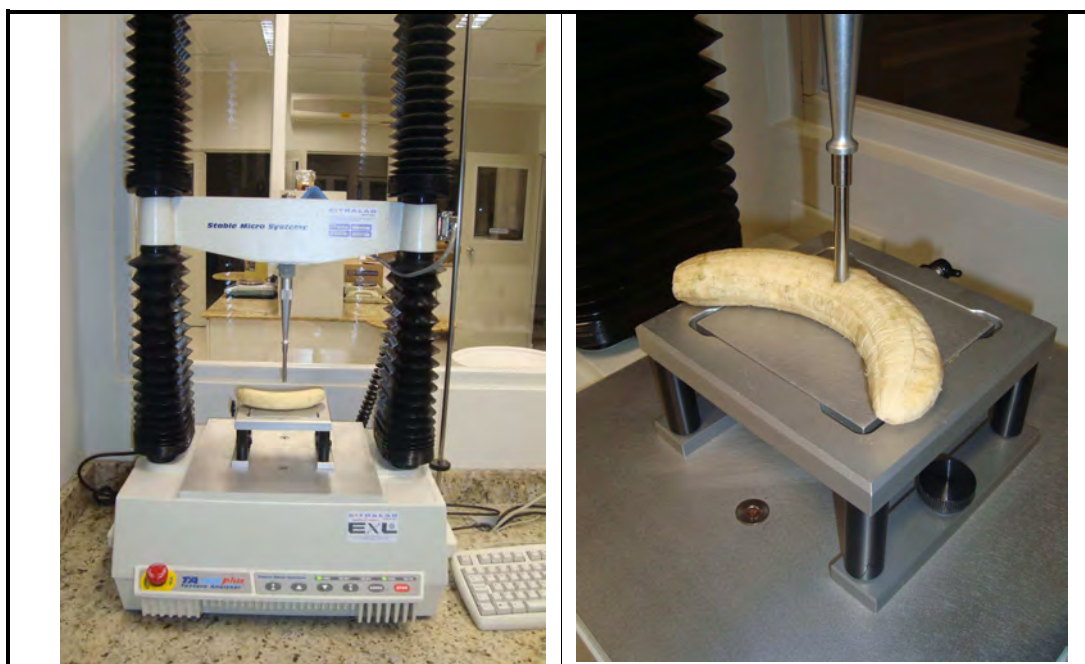


Fonte: O AUTOR

A determinação da umidade das amostras foi através da perda de massa por secagem sob pressão reduzida à temperatura de 70 °C até atingir massa constante (IAL, 2005; método 309/IV). Os sólidos solúveis totais (°Brix) foram determinados por leitura direta do suco espremido da amostra em refratômetro de bancada (Polskie Zakłady Optyczne S.A), modelo RL3, escala 0° a 90 °Brix (IAL, 2005; método 315/IV). Determinou-se a acidez total por titulação com NaOH 0,1 N padronizado e o resultado foi expresso em porcentagem de ácido málico (IAL, 2005; método 312/IV). O pH foi verificado pelo processo potenciométrico em pHâmetro (Tecnal, modelo TEC-2) (IAL, 2005; método 07/IV).

Com relação à textura, foi avaliada a força máxima de cisalhamento (N), utilizando-se analisador de textura (texturômetro) TA-XT2 (Stable Micro Systems, Inglaterra), com célula de carga de 50 kg, probe cilíndrico (5MS P/6). A velocidade do teste foi de 1,0 mm/s e a distância de penetração foi de 20 mm (TRIBESS et al. 2009), conforme mostra a Figura 19. Todas as análises foram realizadas em triplicata, com exceção das análises de textura em que utilizou-se 15 bananas por análise.

FIGURA 19 – DETERMINAÇÃO DA TEXTURA DA BANANA VERDE



Fonte: O AUTOR

4.2 EXTRAÇÃO DO AMIDO DE BANANA VERDE

A etapa de extração do amido foi realizada no laboratório de Tecnologia de Alimentos (UFPR). As etapas de secagem e aplicação de ultra-som foram realizadas no BioPol, Departamento de Química (UFPR).

Para obtenção do amido, empregaram-se as metodologias de Sánchez-Hernández (1999) e Whistler (1998).

Primeiramente as bananas verdes foram lavadas, descascadas, cortadas em cubos e foram processados em liquidificador industrial modelo LTA-2 nº 275, (Metalúrgica 7000 light; Becker equipamentos industriais; SC), rotação de 22.000 RPM, por 5 minutos, com solução de bissulfito de sódio 1%, sendo uma parte de fruta para duas de solução (m/v). A adição de bissulfito de sódio teve o objetivo de evitar o escurecimento enzimático e manter o pH da solução entre 4,5 e 5,2. Segundo Whistler (1998), a manutenção dessa faixa de pH proporciona condições ótimas para ativação das enzimas naturais da banana como a poligalacturonase e pectinase. Essas enzimas hidrolisam as paredes celulares da polpa permitindo a liberação dos grânulos de amido sem degradá-los. O pH da solução manteve-se em $5,17 \pm 0,05$. Testes preliminares foram realizados com ácido cítrico (0,3%) para evitar o escurecimento enzimático, porém não foi eficiente, pois o pó apresentou-se mais escuro que quando tratado com bissulfito de sódio.

Após, a massa foi filtrada por agitador de peneiras magnético (Bertel, série 12-03) com peneiras de aço inox de diferentes malhas de 35, 48, 100, 150 e 200 mesh. Em cada malha o resíduo foi lavado com água, por um número de vezes suficiente para que o líquido de saída se apresentasse límpido. Em seguida, a solução obtida da peneira de 200 mesh foi centrifugada a 9587 g, rotor 12165-H, por 30 minutos, a temperatura ambiente, em centrífuga (Sigma Laboratory Centrifuges) modelo 4K-15CO.

O sobrenadante foi cuidadosamente eliminado e da massa decantada foi retirada a película superior de cor café clara e o restante (amido) foi submetido à secagem e/ou aplicação de ultra-som, conforme descrito no fluxograma da Figura 20 e ilustrado na Figura 21.

FIGURA 20 – ETAPAS DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO DO AMIDO DE BANANA VERDE

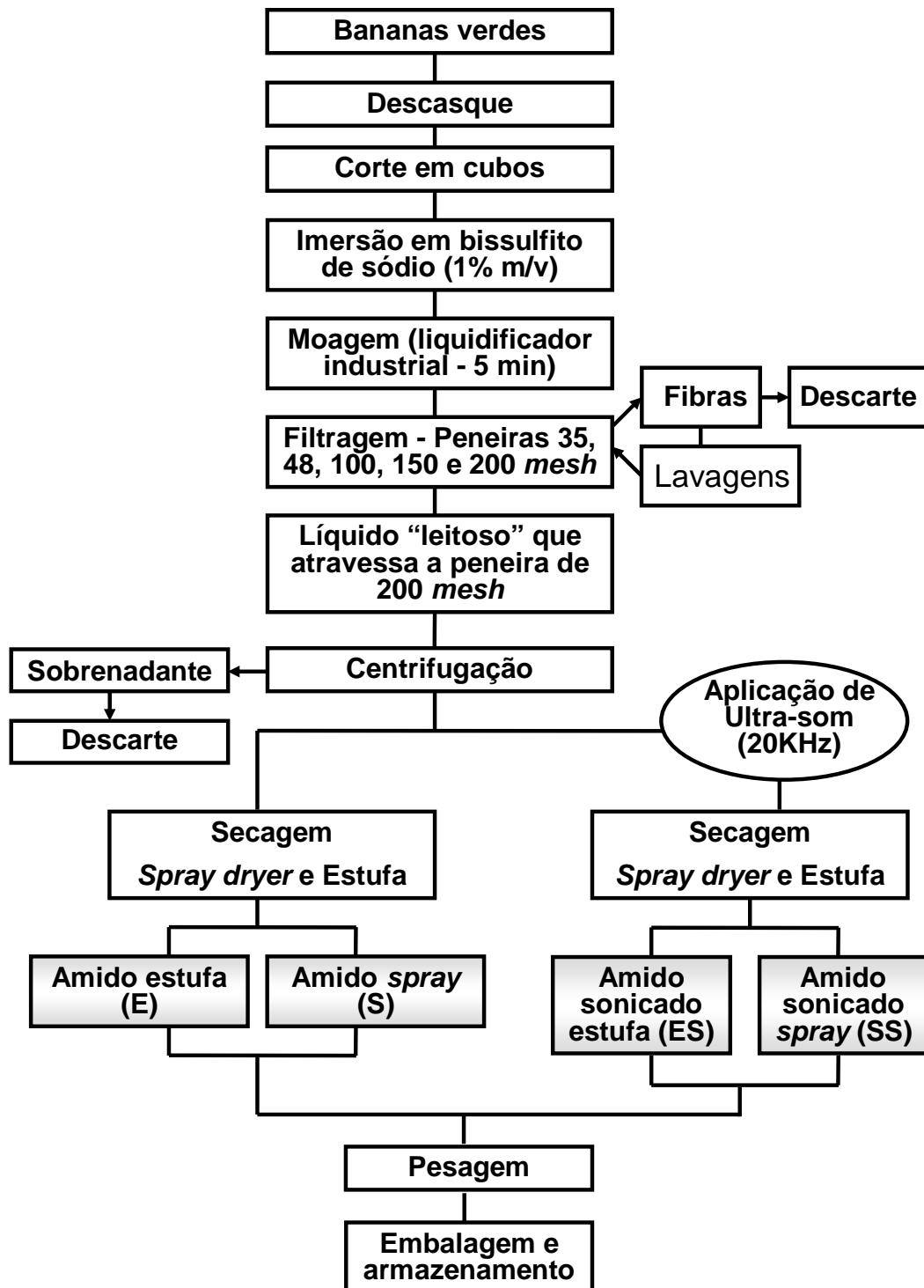
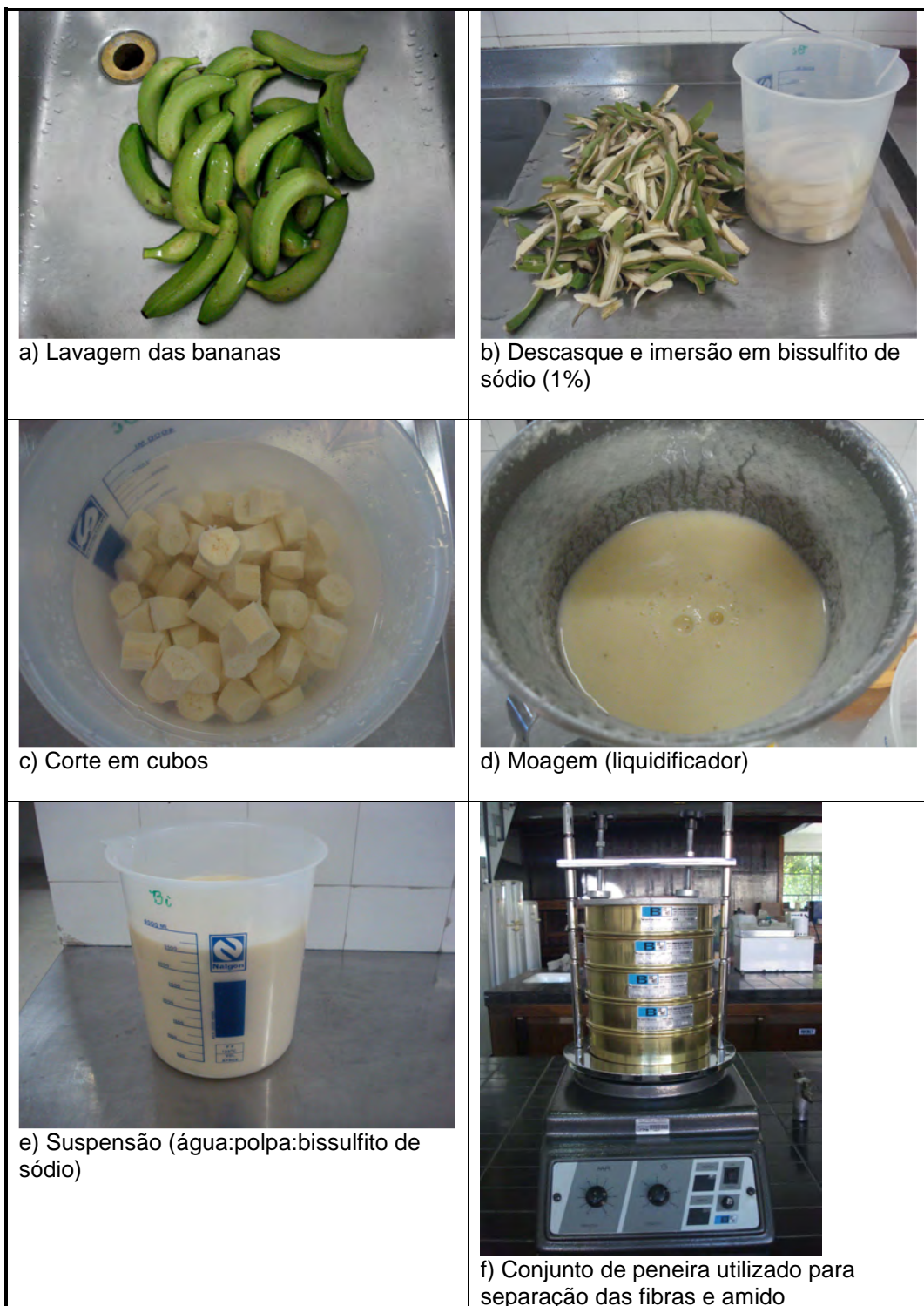


FIGURA 21 – ILUSTRAÇÃO PROCESSO DE EXTRAÇÃO DO AMIDO DE BANANA VERDE



Fonte: O AUTOR.

4.3 APLICAÇÃO DO ULTRA-SOM

Para a aplicação do ultra-som foi utilizado o aparelho piezoelétrico com sistema de sonda, modelo VCX 500, marca SONICS (Connecticut, USA) (Figura 22). Preparou-se uma solução com o amido previamente à secagem na concentração de 20 g/L (recomendação do fabricante para evitar desgaste da sonda), sendo que o volume de solução utilizado foi de 500 mL, na temperatura de 25 °C.

A sonda (titânio, de ponta trocável nº 630-0207 e diâmetro $\frac{3}{4}$ "-19 mm), foi ligada ao transdutor e imersa na solução. O tempo estipulado para a aplicação do ultra-som foi de 1 hora com pulsações em intervalos de 1 minuto. A potência utilizada foi de 24 W com amplitude de 40 %, à frequência de 20 KHz. (Como a aplicação do ultra-som foi com pulsações no intervalo de 1 minuto não houve aumento na temperatura da solução).

A solução resultante foi centrifugada a 9587 g, por 10 minutos e o amido decantado foi submetido à secagem.

FIGURA 22 – APARELHO DE ULTRA-SOM E APLICAÇÃO NA SOLUÇÃO



Fonte: O AUTOR.

4.4 PROCESSO DE SECAGEM DO AMIDO

O processo de secagem foi conduzido da seguinte maneira:

a) Secagem por nebulização (mini *spray dryer*):

O secador por atomização utilizado foi o modelo MSD 1.0 (LM Labmaq do Brasil Ltda), com temperatura de entrada do ar de secagem de 130 ± 5 °C e de saída de 47 ± 5 °C. A velocidade de fluxo da solução foi de 0,75 L/h, com concentração de 15 %. A vazão do ar de secagem foi 0,6 m³/min e a vazão do ar comprimido para atomização foi de 30 L/min. O atomizador utilizado foi do tipo pneumático duplo fluido com bico de número 03 (1,2 mm). O pó coletado foi pesado, etiquetado e armazenado (SÁNCHEZ-HERNÁNDEZ, 1999).

b) Secagem em estufa (circulação de ar):

O amido decantado foi colocado em cacinhos de porcelana e seco em estufa a temperatura de 50 °C por aproximadamente 4 horas (tempo necessário para atingir umidade entre 12 e 13 %) (CHIANG, CHU; CHU, 1987).

O pó resultante foi pesado, etiquetado e armazenado.

A Figura 23 ilustra as etapas do processo de secagem e os produtos obtidos.

FIGURA 23 – PROCESSO DE SECAGEM DOS AMIDOS (ESTUFA E *SPRAY DRYER*) E PRODUTOS OBTIDOS



Fonte: O AUTOR.

4.5 COMPOSIÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO AMIDO

A determinação da umidade foi realizada pelo sistema de secagem em estufa a 105 °C até atingir massa constante (AOAC, 2000); as cinzas por incineração em

mufla (AOAC, 2000); o teor de proteínas pelo método de Kjeldahl (AOAC, 2000) e os lipídios pelo método de Bligh e Dyer (1959).

4.5.1 Determinação da amilose

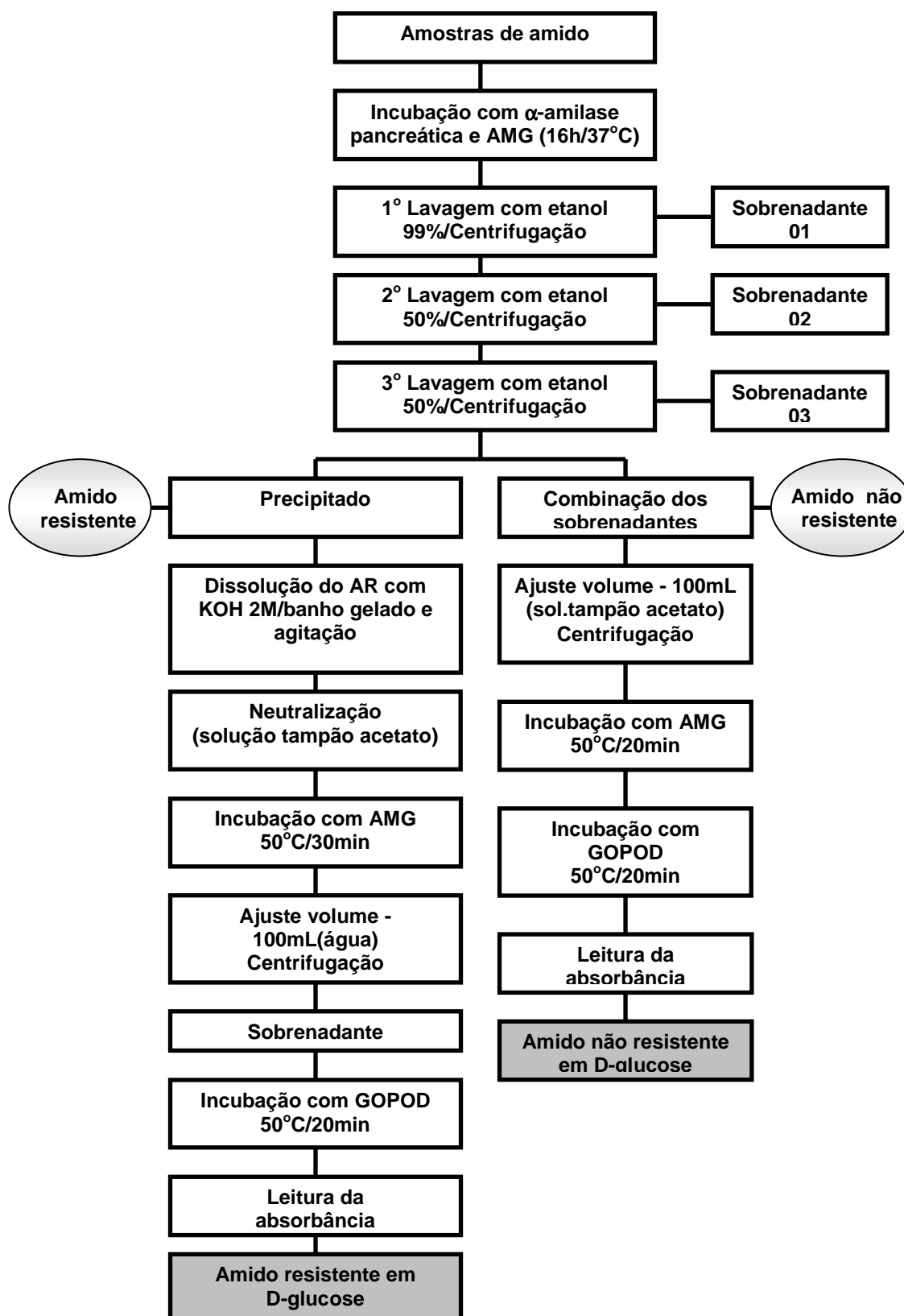
Para a determinação do teor de amilose, foi utilizado o método colorimétrico do iodo simplificado, que se baseia na transmissão da luz através de um complexo colorido que a amilose forma ao reagir com iodo, de acordo com a metodologia de Martinez e Cuevas (1989) em Pereira (2004). Uma descrição detalhada do procedimento realizado encontra-se no Anexo 1.

4.5.2 Determinação do amido resistente

A determinação do amido resistente foi realizada segundo a metodologia da AOAC, Method 2002.02 (McCLEARLY; MONAGHAN, 2002), conforme fluxograma da Figura 24.

Princípio do método: as amostras são incubadas com α -amilase pancreática e amiloglicosidase (AMG) por 16 h a 37 °C, em banho com agitação. Durante este tempo o amido não resistente é solubilizado e hidrolisado em D-glicose pela ação das duas enzimas combinadas. A reação é finalizada com a adição de um mesmo volume de etanol e os grânulos de amido resistente são recuperados por centrifugação, lavados duas vezes com etanol (50 %), seguido de centrifugação. O líquido livre é removido pela decantação. O amido resistente no grânulo é dissolvido em KOH 2 M através de agitação vigorosa em banho gelado com agitador magnético. A solução é neutralizada com tampão acetato e o amido é quantitativamente hidrolisado a glicose com a AMG. A quantidade de D-glicose é medida com o reagente glicose oxidase/peroxidase (GOPOD) e esta é a determinação do amido resistente contido na amostra. O amido não resistente (amido solubilizado) é determinado com os acúmulos de sobrenadantes e das lavagens ao ajustar o volume para 100 mL e através da medição do conteúdo de D-glicose com GOPOD.

FIGURA 24 – FLUXOGRAMA PARA DETERMINAÇÃO DO AMIDO RESISTENTE



Legenda: AMG: amiloglicosidase; AR: amido resistente; KOH: hidróxido de potássio; GOPOD: reagente glucose oxidase/peroxidase

Uma descrição detalhada desse procedimento encontra-se no Anexo 2.

4.6 SOLUBILIDADE, PODER DE INCHAMENTO E CAPACIDADE DE ABSORÇÃO DE ÁGUA

A solubilidade (%S), poder de inchamento (P.I.) e a capacidade de absorção de água (CAA) das amostras de amido de banana verde foram determinados conforme descrito por de la Torre-Gutiérrez et al. (2008).

Primeiramente, foram preparadas suspensões contendo 1% (m/m) das quatro amostras de amido de banana verde (em triplicata). Pesou-se 0,1 g de cada amido diretamente em tubo de centrífuga e adicionou-se 10 mL de água destilada. As suspensões foram homogeneizadas em vortex e em seguida, adicionou-se um agitador magnético em cada tubo e os tubos foram aquecidos em banho térmico, por 30 minutos nas temperaturas da faixa de gelatinização do amido (50, 60, 70, 80 e 90°C), sendo cada experimento em uma temperatura.

Depois de gelatinizadas, as suspensões foram resfriadas e centrifugadas por 15 minutos a 2120 g em centrífuga de marca Excelsa Baby (FANEM; modelo 208 IV). O volume do sobrenadante foi seco em estufa a 100 °C até atingir massa constante (aproximadamente 4h). Obteve-se, assim, a massa do sobrenadante seco ($M_{\text{sob. seco}}$) das amostras, para cada temperatura. O precipitado (gel) que permaneceu no fundo dos tubos de centrífuga foi pesado, obtendo-se assim a massa de precipitado ($M_{\text{precipitado}}$).

A solubilidade (%S) das amostras, em porcentagem de amostra solúvel e o poder de inchamento (P.I.), em $\text{g}_{\text{água}}/\text{g}_{\text{amostra seca}}$, foram obtidos a partir das equações (18) e (19), respectivamente.

$$S = \frac{M_{\text{Sob. seco}}}{M_{\text{Amido}}} \times 100 \quad (18)$$

$$PI = \frac{M_{\text{Precipitado}}}{M_{\text{Amido}}(100 - S)} \times 100 \quad (19)$$

A capacidade de absorção de água (CAA) em $\text{g}_{\text{água}}/\text{g}_{\text{amido}}$ foi obtida através da equação (20).

$$CAA = \frac{M_{\text{Precipitado}}}{M_{\text{Amido}}} \quad (20)$$

Sendo que M_{Amido} é a massa de amido utilizada na análise e $M_{\text{precipitado}}$ a massa do precipitado.

4.7 SINÉRESE

Para a medida da sinérese das amostras de amido, foram preparadas suspensões, em tubos de centrífuga, na concentração de 2 %, as quais foram gelatinizadas a 85 °C por 30 minutos, com agitação, seguidas por resfriamento em banho de gelo até atingir temperatura ambiente. As amostras foram armazenadas a 4 °C por 24, 48, 72 e 120 h. A sinérese foi medida como o percentual (%) de água liberado após a centrifugação das amostras a 1500 g por 15 minutos (SINGH et al. 2004).

4.8 CLARIDADE DA PASTA

Para análise da claridade da pasta foram preparadas suspensões, em triplicata, de amido na concentração de 1% que foram gelatinizadas a 90 °C por 1 h, com agitação, e em seguida foram resfriadas por 1 hora a 30 °C.

As amostras foram mantidas em refrigerador a aproximadamente 4 °C.

De cada amostra foi medida a absorbância em espectrofotômetro digital (modelo Micronal B342), no intervalo de luz visível a 640 nm, nos períodos de 24, 48, 72 e 120 horas (SINGH et al. 2004).

O percentual de transmitância (%T) foi calculado para cada amostra segundo a equação (21) conforme de la Torre-Gutiérrez et al. (2008):

$$(\%T) = 10^{(2-A)} \quad (21)$$

onde: (%T) é o percentual de transmitância e A é a absorbância.

O percentual de transmitância está diretamente ligado à claridade da pasta de amido, por exemplo, se a luz passa através de uma solução sem absorção nenhuma, a absorbância é zero e a transmitância é 100 %. No caso em que toda a luz é absorvida a transmitância é zero e a absorbância é infinita, ou seja, quanto maior a transmitância maior a claridade da pasta (menor a turbidez e menor a absorbância) (USP, 2004).

4.9 DIFRATOMETRIA POR RAIOS X

As análises de difratometria de raio X foram realizadas no LAMIR – Laboratório de Análise de Minerais e Rochas (UFPR).

Cada material foi colocado em porta amostra (aproximadamente 1 g) e analisado por um equipamento de Difratometria de Raios X (Figura 25), modelo PW-1830 (Philips Analitica), operando com radiação $\text{Cu}_{K\alpha}$ (comprimento de onda de 1,506 Å) a um tempo de varredura de 0,5 s. A região de varredura do ângulo de difração foi de 3-70 ° (2θ), usando um gerador de tensão de 40 kV e uma corrente emissora de 30 mA.

FIGURA 25 – DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X



Fonte: O AUTOR.

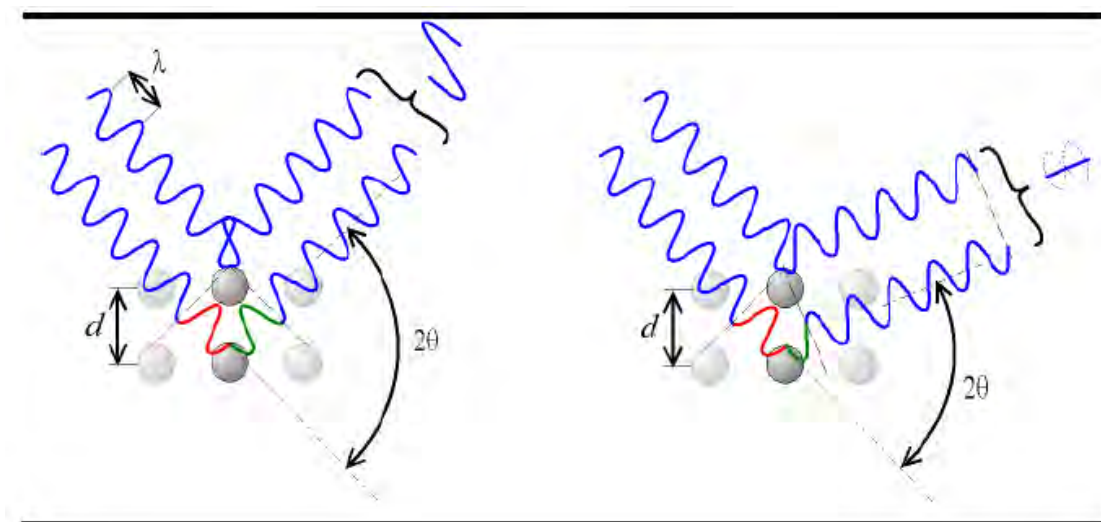
A difração de raios-X é fundamentada na condição de interferência construtiva estabelecida pela lei de Bragg. Esta é a lei fundamental da cristalografia de raios-X e estabelece que para um dado comprimento de onda (λ), o raio refletido emergirá apenas nos ângulos (θ) para os quais a relação acima é satisfeita. A relação estabelecida por Bragg está descrita na equação 22 (OLIVEIRA et al. 2009) e através da Figura 26 pode-se visualizar um esquema de difração de raio-x em uma rede cristalina (KLUG; ALEXANDER, 1974).

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (22)$$

onde d é a distância interplanar, θ é o ângulo formado entre o raio incidente e o plano cristalino, n é o número de ondas ($n = 1$) e λ o comprimento de onda = 1,506 Å.

Através da equação 23, obteve-se os valores de espaços interplanares “d”.

FIGURA 26 – ESQUEMA DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X EM UMA REDE CRISTALINA. LEI DE BRAGG: $n\lambda = 2d\sin\theta$



Fonte: FRANÇA (2008).

Segundo esta lei quando dois feixes paralelos incidem em uma rede cristalina, estes sofrem o fenômeno difração e dependendo do tamanho de célula cristalina e do comprimento de ondas do feixe esses podem sofrer interferência construtiva, resultando em um máximo de intensidade. Ou interferência destrutiva resultando em um mínimo de intensidade. A intensidade dessas interferências é detectada por um

sensor e é traduzida em um gráfico de intensidade versus duas vezes o ângulo de incidência (FRANÇA, 2008).

4.10 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A análise microscópica dos grânulos de amido de banana verde foi realizada através de Microscopia Eletrônica de Varredura (M.E.V.), no Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR. As amostras de amido foram acondicionadas no porta-amostra e recobertos de ouro metalizador. As amostras foram analisadas em microscópio eletrônico, marca JEOL JSM-6360 (LV *Scanning Electron Microscope*), sob aceleração de voltagem de 10 kV (IZIDORO, 2008).

4.11 MICROSCOPIA ÓPTICA

As análises de microscopia óptica foram realizadas no Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos – CEPPA (UFPR). Todas as amostras de amido de banana verde foram observadas em lupa estereoscópica (OLYMPUS modelo SZX9), dotada de filtro polarizador e fotografadas com o captador de imagens (MEDIA CYBERNETICS) modelo *Cool Snap Pro Color*. As fotografias foram identificadas e dotadas de escala com o programa *Image Pro Plus*.

Cada amostra foi disposta em uma lâmina de vidro, adicionada de gotas de solução de lugol e água glicerinada. Em seguida, foram feitas as observações dos grânulos a um aumento de 400X. Todos os registros foram dotados de escala e identificação.

4.12 MASSA MOLECULAR MÉDIA (M_w)

A massa molecular média das amostras de amido foram estimadas aplicando a equação de Mark Houwink-Sakurada (equação 23), que relaciona a viscosidade intrínseca $[\eta]$ com a massa molecular $[M_w]$ (ARSLAN, 1995).

$$\eta = K[M_w]^a \quad (23)$$

onde: K e a são constantes que dependem da temperatura e das características do solvente (para o KOH, 1 N, $a = 0,89$ e $K = 1,18 \cdot 10^{-5}$) (MARK, 1999) e $[\eta]$ é a viscosidade intrínseca definida de acordo com a equação 24:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{(\eta_r - 1)}{C} \quad (24)$$

Onde, η_r é a viscosidade relativa (solução para solvente) e C é a concentração de amido.

A viscosidade intrínseca, $[\eta]$, é intimamente dependente do volume hidrodinâmico, pois as dimensões moleculares dependem da afinidade termodinâmica entre polímero e solvente. Essa viscosidade está relacionada apenas ao movimento rotacional de uma macromolécula, sendo essa grandeza definida como a viscosidade à concentração infinitamente diluída, tendendo a zero.

Para a determinação da viscosidade intrínseca é preciso a determinação da viscosidade da solução em relação ao solvente puro. A relação entre a viscosidade da solução e a do solvente puro é denominada viscosidade relativa. Para determinar o valor dessa viscosidade, o tempo de escoamento do solvente (t_0), e da solução (t) são medidos no mesmo viscosímetro. Como a densidade de soluções diluídas é praticamente igual à do solvente puro, a viscosidade relativa pode ser definida como a razão entre o tempo de escoamento da solução e do solvente puro. A viscosidade específica é definida como a razão entre a diferença dos tempos de escoamento da solução e do solvente puro ($t - t_0$) e o tempo de escoamento do solvente puro (t_0). A relação entre a viscosidade específica e a concentração da solução é denominada viscosidade reduzida (LUCAS, SOARES; MONTEIRO, 2001).

A Tabela 9 mostra as definições das equações (25 a 28) necessárias para o cálculo da viscosidade intrínseca.

TABELA 9 – EQUAÇÕES PARA OBTENÇÃO DA VISCOSIDADE INTRÍNSECA

DEFINIÇÃO	EQUAÇÃO	
Viscosidade relativa	$\eta_{rel} = \frac{t_{solução}}{t_{solvente}}$	(25)
Viscosidade específica	$\eta_{esp} = \eta_{rel} - 1$	(26)
Viscosidade reduzida	$\eta_{red} = \frac{\eta_{esp}}{C}$	(27)
Viscosidade intrínseca	$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{esp}}{C} \right) \text{ ou } [\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{rel} - 1}{C} \right)$	(28)

$t_{solução}$ = tempo de escoamento da solução; $t_{solvente}$ = tempo de escoamento do solvente; C = concentração da solução;

A medida utilizada para o cálculo da viscosidade intrínseca foi o tempo de escoamento em segundos da amostra, em diferentes concentrações, em um viscosímetro capilar. As análises foram realizadas a 25 °C. As amostras foram solubilizadas nas concentrações 1,5; 2,0; 2,5; 3,0 e 3,5 g/L com hidróxido de potássio (KOH 1 N), permanecendo sob agitação por 1 hora antes da análise. Foram anotadas cinco medidas de tempo para cada concentração com um cronômetro digital. Foi utilizado um viscosímetro capilar Cannon-Fenske nº 100 para a obtenção do tempo de refluxo das soluções de amido (E, S, ES e SS) (ROCHA, DEMIATE; FRANCO, 2008).

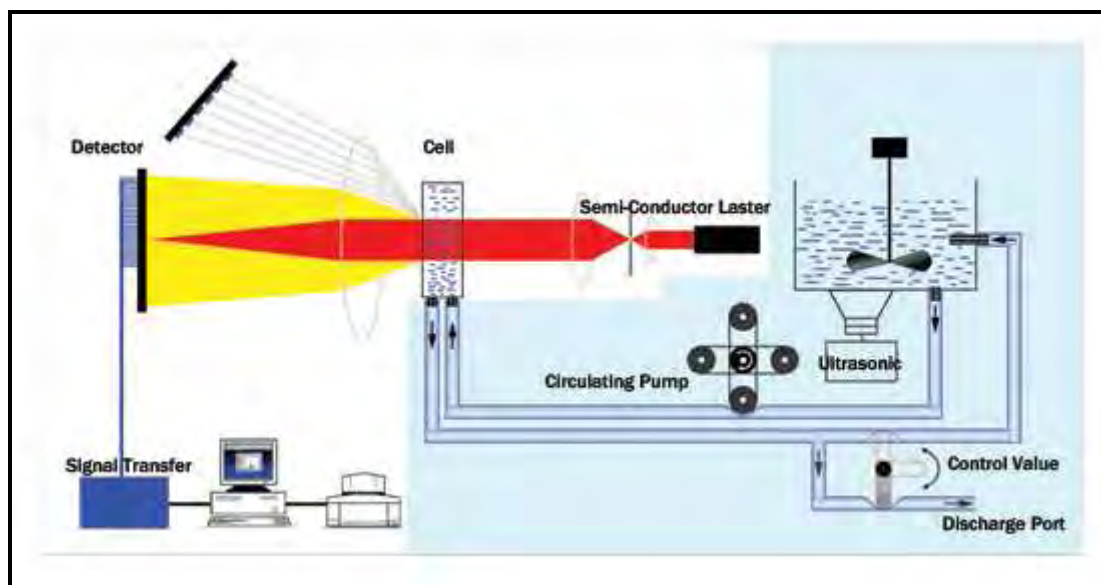
4.13 DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DAS PARTÍCULAS

A técnica de análise de tamanho de partículas por difração a laser é muito utilizada em diversos ramos industriais devido à sua facilidade de operação, rapidez e amplitude de leitura. Por este método, as partículas são dispersas num fluido em movimento causando descontinuidades no fluxo do fluido, que são detectadas por uma luz incidente, e correlacionadas com o tamanho de partícula. Ao atingir uma quantidade de partículas, a luz incidente sofre uma interação segundo quatro diferentes fenômenos (difração, refração, reflexão e absorção) formando um invólucro tridimensional de luz (PAPINI; LEAL NETO, 2006) (Figura 27).

O formato e o tamanho deste invólucro são afetados pelo índice de refração relativo da partícula no meio dispersante, pelo comprimento de onda da luz, e pelo

tamanho e formato da partícula. Detectores estrategicamente posicionados medem a intensidade e o ângulo da luz espalhada. O sinal dos detectores é então convertido para a distribuição de tamanho de partícula através de algoritmos matemáticos (ALLEN, 1993).

FIGURA 27 – DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DE UM GRANULÔMETRO A LASER



Fonte: PAPINI; LEAL NETO (2006).

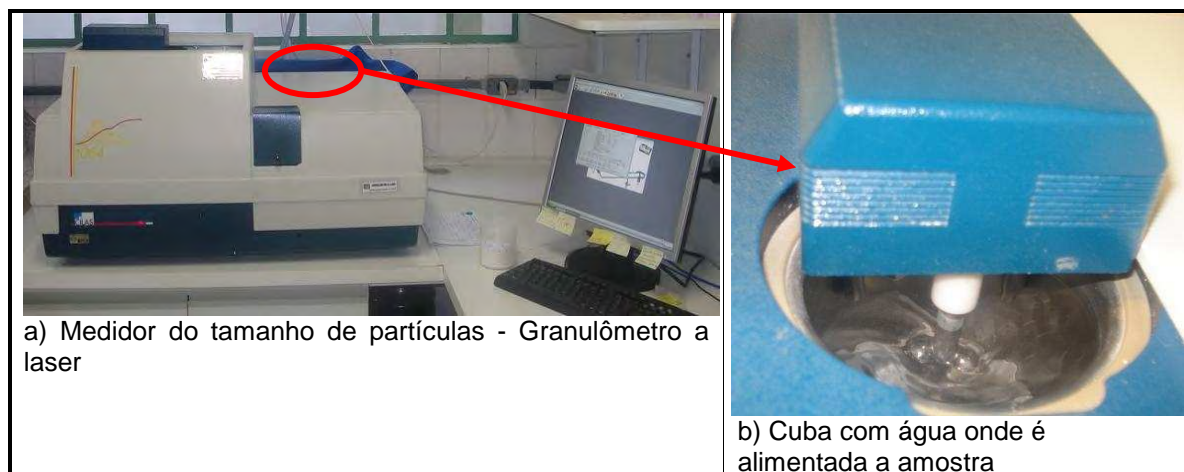
No presente trabalho, a distribuição do tamanho de partículas foi realizada no LAMIR – Laboratório de Análise de Minerais e Rochas (UFPR).

O método adotado para a caracterização granulométrica dos amidos foi através de medida em granulômetro a laser marca CILAS (Louret, França), modelo 1064 (0,04 a 500 μm), representado na Figura 28. Alguns gramas da amostra foram transferidos para o porta-amostra do equipamento, suficientes para atingir o intervalo de concentração recomendado pelo fabricante. A seguir, com aplicação de ultra-som durante 60 segundos, foi efetuada a dispersão das partículas. Uma bomba peristáltica garantiu a circulação da amostra em dois sentidos, os quais atravessam placas paralelas a um espelho. Um fotodiodo a laser emitiu um feixe de luz que foi captado por um sistema óptico que ativou o líquido com o pó a ser analisado. Através de medidas de distribuição de energia dos anéis de difração do feixe, é possível a conversão dos sinais em diâmetro de partículas (da COSTA, 2003).

A determinação do tamanho das partículas foi registrada e calculada no programa *Particle Expert*.

Os critérios $d(0,1)$, $d(0,5)$, $d(0,9)$ representam a distribuição do tamanho das partículas que equivalem a 10%, 50% e 90% de retenção.

FIGURA 28 – DETERMINAÇÃO DO TAMANHO DAS PARTÍCULAS



Fonte: O AUTOR.

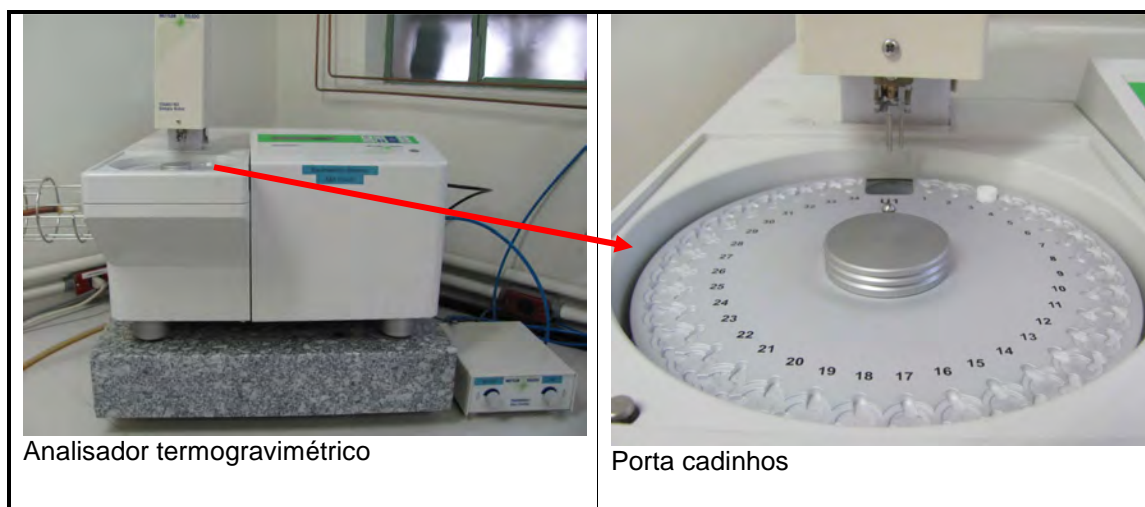
4.14 ANÁLISES TÉRMICAS

4.14.1 Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA)

As análises de termogravimetria (TG) e de análise térmica diferencial (DTA) foram realizadas no LAMIR – Laboratório de Análise de Minerais e Rochas (UFPR).

Para obtenção das curvas termogravimétricas utilizou-se uma termo-balança, analisador termogravimétrico, T. Diferencial (Mettler Toledo), modelo TGA/SDTA-851E, conforme mostra a Figura 29. Todas as amostras foram pesadas e acondicionadas em micro-cadinhos, de alfa-alumina, pré-tarados na termobalança (LACERDA, 2006).

FIGURA 29 – ANALISADOR TERMOGRAVIMÉTRICO (TERMOBALANÇA) E COMPARTIMENTO PARA OS CADINHOS



Fonte: O AUTOR.

As condições de análise foram as seguintes: massa da amostra de 5,0 mg; atmosfera de oxigênio, com vazão de 50 mL/min; razão de aquecimento de 10 °C/min, com temperatura inicial de 30 °C e temperatura final de 600 °C.

Para a obtenção das curvas foi utilizado o programa Origin 7.0 (OriginLab Corporation, MA, USA) (AGGARWAL; DOLLIMORE, 1998).

4.14.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As análises de Calorimetria Diferencial Varredura (DSC) foram realizadas no BioPol (UFPR). Para obtenção das curvas utilizou-se o micro calorímetro, modelo MicroDSC III (Setaram Cailuref- France), apresentado na Figura 30.

FIGURA 30 – MICROCALORÍMETRO E PORTA-AMOSTRAS



Microcalorímetro

Porta-amostras

Fonte: O AUTOR.

Foram feitas soluções na razão aproximada de 1:4 (amido:água) para cada amostra. Alíquotas de 10 μL foram retiradas da solução e inseridas em micro-cadinho de alumínio selável. Também foi acondicionado no calorímetro um micro-cadinho vazio, idêntico ao da amostra.

As condições de análise foram as seguintes: massa de amostra de aproximadamente 2 mg (1:4 – amido:água); atmosfera de ar sintético com vazão de 100mL/min; razão de aquecimento de 0,1 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, sendo a temperatura inicial de 25 $^{\circ}\text{C}$ e a temperatura final de 100 $^{\circ}\text{C}$.

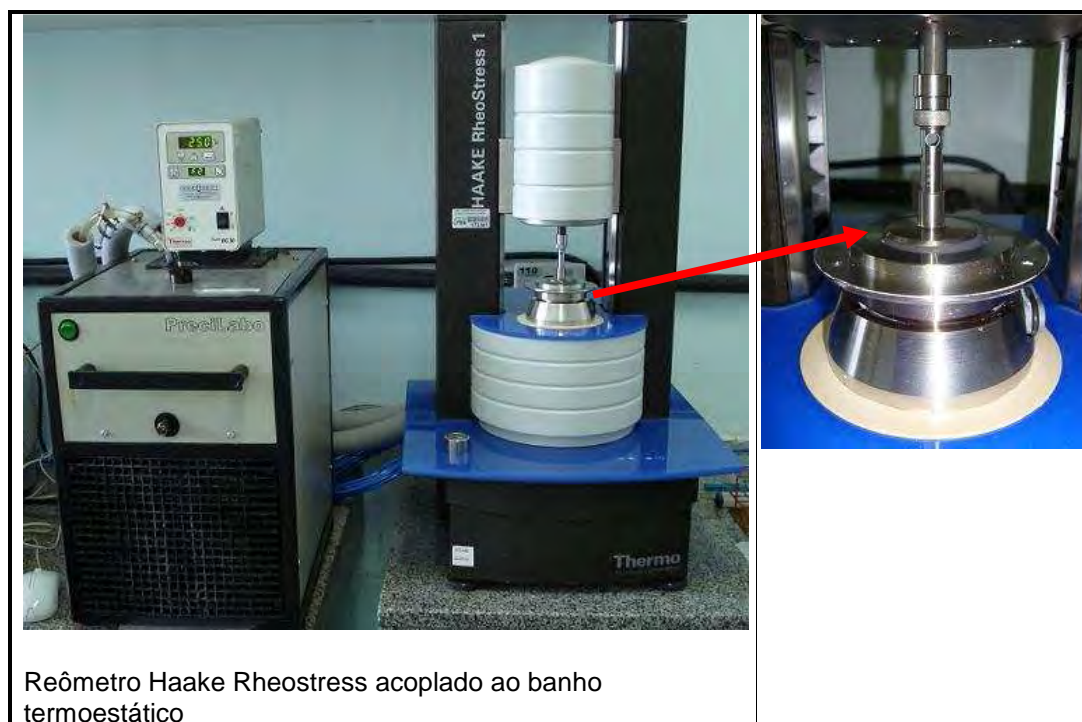
Para obtenção das curvas, foi utilizado o programa Origin 7.0 (OriginLab Corporation, MA, USA) (AGGARWAL; DOLLIMORE, 1998).

4.15 COMPORTAMENTO REOLÓGICO ESTACIONÁRIO

O comportamento reológico estacionário (curvas de escoamento) foi conduzido em reômetro rotacional Haake Rheostress 600 (Haake) com sensor de geometria placa-placa (PP35H) e abertura (gap) de 1,0mm (HAMINIUK, 2007b) como mostra a Figura 31.

O controle da temperatura foi realizado através de banho de circulação de água (Haake DC-30) e um sistema de controlador universal de temperatura (UTC) (Haake, Karlsruhe, Germany).

FIGURA 31 – REÔMETRO HAAKE RHEOSTRESS



Fonte: O AUTOR.

Foram preparadas suspensões de amido das quatro amostras na concentração de 5 % (m/v). As suspensões foram homogeneizadas e aquecidas a 95 °C com constante agitação em agitador magnético por 30 minutos, de modo a garantir a gelatinização de toda a concentração de amido (XU; RAPHAELIDES, 1998).

Para o comportamento reológico estacionário foram determinadas as curvas de escoamento das suspensões gelatinizadas nas temperaturas de 20 e 60 °C. Essas temperaturas foram escolhidas, pois 20 °C é considerada temperatura ambiente e 60 °C por corresponder a temperatura de pasteurização industrial (BRANCO, 2001; TORALLES et al. 2006).

Para cada corrida experimental a curva ascendente teve uma duração de 6 minutos, com a taxa de cisalhamento variando de 0 a 300 s⁻¹ e 6 minutos para a curva descendente, com a taxa de cisalhamento variando de 300 a 0 s⁻¹ (PEREIRA, 2004). Para cada taxa de deformação foi obtido valor correspondente de tensão de cisalhamento (τ), em que calculou-se uma média das curvas ascendente e descendente.. Todos os ensaios foram realizados em triplicata.

Os valores de viscosidade aparente (η_{ap}) e tensão de cisalhamento (τ) foram calculados pelo software Haake Rheowin Software (versão 3.0, Alemanha).

Os dados experimentais foram ajustados de acordo com os modelos reológicos de Herschel-Bulkley, Ostwald-de-Waele (Lei da Potência) e Cross, utilizando o software Origin 7.0 (OriginLab Corporation, MA, USA).

4.16 COMPORTAMENTO REOLÓGICO – REGIME OSCILATÓRIO

As análises reológicas em regime oscilatório foram realizadas em reômetro Haake Rheostress 600 (Haake, Karlsruhe, Alemanha), acoplado a um sensor de geometria cone-placa, rotor C-60/2°Ti e abertura (gap) de 1,0mm, a 25°C (Figura 31) (NÚNEZ-SANTIAGO, BELLO-PÉREZ; TECANTE, 2004). Segundo Scharamm (2000), quanto menor o tamanho da abertura entre o cone e a placa, mais confiáveis serão os valores obtidos.

Para as soluções de amido puro, foram preparadas suspensões de amido das quatro amostras na concentração de 5 % (m/v). As suspensões foram homogeneizadas e aquecidas a 95 °C com constante agitação em agitador magnético por 30 minutos, similarmente às suspensões preparadas para estudo do comportamento reológico estacionário (XU; RAPHAELIDES, 1998).

Previamente às análises dos espectros mecânicos (módulos G' e G'' em função da frequência) foi realizada uma varredura de tensão na faixa de 0 a 100 Pa em diferentes valores de frequência (0,05; 0,1; 1 e 10 Hz) com o objetivo de determinar a região viscoelástica das suspensões de amido. A região viscoelástica é a região onde a estrutura do gel é preservada, ou seja, os módulos de armazenamento ou elástico (G') e de perda ou viscoso (G'') são independentes da frequência (HAN et al. 2002)

Neste estudo, a região viscoelástica foi obtida na tensão de 1 Pa para todas as amostras. Em seguida, realizou-se os ensaios de varredura de frequência em deformação oscilatória de baixa amplitude, na faixa de 0,01 a 10 Hz na temperatura de 25 °C, a 1 Pa. Todos os ensaios foram realizados em triplicata.

Para melhor caracterizar as propriedades reológicas dos géis de amido aplicou-se a relação de Cox-Merz que está apresentada na equação 29:

$$\eta^*(\omega) = \eta_{ap}(\gamma)\omega = \gamma \quad (29)$$

onde: η^* é a viscosidade dinâmica complexa (mPa.s), η_{ap} é a viscosidade aparente de cisalhamento (mPa.s), ω é a frequência de oscilação (rad/s) e γ é a taxa de cisalhamento (s^{-1}).

Se a viscosidade dinâmica complexa plotada em relação à frequência for consistentemente maior do que a viscosidade aparente plotada em relação à taxa de cisalhamento, pode-se afirmar que existe uma estrutura de gel (HAN et al. 2002; ROBERTS; CAMERON, 2002).

4.16.1 Varredura de temperatura e tempo

Foi avaliada a estabilidade desses em função da temperatura e do tempo. Para a varredura de temperatura, utilizou-se a frequência de 1 Hz, com a temperatura variando de 20 a 60 °C a uma taxa de aquecimento de 2 °C/min. Para o estudo da varredura de tempo, utilizou-se um intervalo de tempo de 30 minutos a frequência de 1Hz (HAMINIUK et al. 2009).

Para evitar o ressecamento da suspensão de amido durante a realização da análise foi aplicado óleo de silicone na superfície da amostra que ficou exposta ao meio externo.

4.17 COMPORTAMENTO HIGROSCÓPICO

O estudo da higroscopicidade do amido de banana verde foi realizado através das isotermas de sorção de umidade para cada amostra de amido.

Para a obtenção das isotermas foi empregado o método gravimétrico estático, descrito por Wolf, Spiess e Jung (1985) utilizando-se soluções saturadas de sais a temperaturas ambiente (aproximadamente 20 °C) colocadas em recipientes de vidro herméticos (dessecadores). Em seguida foram colocadas as amostras (aproximadamente 2,5 g), em duplicata, permanecendo nesses ambientes até atingirem o equilíbrio. A umidade relativa de equilíbrio (URE) dentro dos recipientes é igual a atividade de água vezes 100, conforme mostra a Tabela 10.

TABELA 10 – UMIDADE RELATIVA E SOLUÇÃO DE SAIS

URE (A _w x100)	SOLUÇÃO DE SAIS
23	Acetato de potássio
33	Cloreto de magnésio
43	Carbonato de potássio
64	Nitrito de sódio
75	Cloreto de sódio
84	Cloreto de potássio
94	Nitrito de potássio

Para descrever quantitativamente os fenômenos de sorção foram utilizados os modelos matemáticos, já citados anteriormente, apresentados na Tabela 11.

TABELA 11 – MODELOS DE AJUSTE DE ISOTERMAS DE SORÇÃO DE ÁGUA

MODELO	EQUAÇÃO
GAB (VAN DER BERG; BRUIN, 1981)	$U_{eq} = \frac{X_m C K a_w}{(1 - K a_w)(1 - K a_w + C K a_w)}$
Oswin (OSWIN, 1946)	$U_{eq} = a \left(\frac{a_w}{(1 - a_w)} \right)^b$
Peleg (PELEG, 1993)	$U_{eq} = k_1 a_w^{n_1} + k_2 a_w^{n_2}$
BET (AGUERRE et al. 1989)	$\frac{U_{eq}}{X_m} = \frac{C a_w}{1 - a_w} \left[\frac{1 - (n + 1)(a_w)^n + n(a_w)^{n+1}}{(1 - (1 - C)a_w - C(a_w)^{n+1})} \right]$
Smith (SMITH, 1947)	$U_{eq} = a + [b \log(1 - a_w)]$

U_{eq} – umidade de equilíbrio (% base seca); a_w – atividade de água; X_m – umidade na monocamada molecular; C – calor de sorção e K – parâmetro que depende da natureza e da temperatura do produto; a e b parâmetros de ajuste do modelo; n – número de camadas moleculares; k_1 e k_2 , n_1 e n_2 – constantes do modelo.

Esses modelos são muito utilizados em produtos alimentícios, e basicamente tem como objetivo calcular a massa de água da monocamada e o valor do calor de sorção.

4.18 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Todos os resultados, obtidos no presente estudo, foram obtidos em triplicata ou quintuplicata e foram analisados por Análise de Variância (ANOVA), onde obteve-se a média e desvio padrão. As médias foram submetidas ao teste de comparação de médias, pelo teste de Tukey, ao nível de significância de 5% utilizando o software Statistica 7.1 (STATSOFT SOUTH AMERICA, Michigan, USA).

Cada curva obtida do comportamento reológico dos géis de amido foram ajustadas de acordo com os modelos de Herschel-Bulkley, Ostwald-de-Waele (Lei da Potência) e Cross, utilizando o software Origin 7.0 (OriginLab Corporation, MA, USA), e os parâmetros obtidos dos modelos foram analisados por Análise de Variância (ANOVA), onde obteve-se a média e desvio padrão. As médias foram submetidas ao teste de comparação de médias, pelo teste de Tukey, ao nível de significância de 5 % utilizando o software Statistica 7.1 (HAMINIUK et al. 2009).

Para as isotermas de sorção de umidade, o ajuste dos modelos matemáticos aos dados experimentais foi feito com o software Statistica 7.1 (STATSOFT SOUTH AMERICA, Michigan, USA), utilizando-se análise de regressão não linear, pelo método Quasi-Newton. Como critério para avaliação do ajuste de cada modelo aos dados experimentais, utilizou-se o coeficiente de determinação (R^2) e o erro relativo médio (ERM) (NUNES, DUARTE; MATA, 2009).

CAPÍTULO V

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 MATURAÇÃO DA BANANA VERDE

Na Tabela 12 estão descritos os parâmetros de caracterização de maturação da banana verde, utilizada no presente trabalho para extração do amido, em comparação com outros autores.

TABELA 12 – CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS E FIRMEZA DA BANANA VERDE (*Musa cavendish*) EM COMPARAÇÃO COM OUTROS AUTORES

PARÂMETROS	RESULTADOS OBTIDOS NO PRESENTE TRABALHO (<i>Musa cavendish</i>)	IZIDORO (2007b)	TRIBESS et al. (2009)	DITCHFIELD e TADINI (2004)
pH	5,52 ± 0,01	5,20 ± 0,60	5,30 ± 0,10	5,30 ± 0,10
Sólidos solúveis (°Brix)	5,55 ± 0,44	5,15 ± 0,31	3,50 ± 0,80	5,00 ± 2,00
Acidez titulável (g/100g)*	0,16 ± 0,01	0,15 ± 0,01	0,37 ± 0,09	0,24 ± 0,03
Sólidos totais (g/100g)	26,87 ± 0,15	28,31 ± 0,12	33,30 ± 1,10	-
Firmeza (N)	31,35 ± 1,61	-	25,80 ± 2,40	26,00 ± 6,00

* expressa em ácido málico

A banana passa por grandes mudanças durante o processo de amadurecimento e além da avaliação visual da fruta (escala de coloração), vários parâmetros podem ser avaliados para a caracterização do grau de maturação. Os valores obtidos no presente trabalho foram similares aos encontrados anteriormente por Izidoro (2007b) para caracterização da maturação da banana verde utilizada para o preparo de emulsões (maioneses).

Os valores de pH foram semelhantes entre os autores acima citados, no entanto a acidez titulável foi menor para o presente trabalho. Um estudo realizado por Ditchfield (2004), apontou que o pH e a acidez titulável não são considerados

bons parâmetros para a caracterização da maturação da banana, pois não apresentam boa representatividade. E ainda, segundo os mesmos autores, o melhor parâmetro para determinar o estágio de maturação da banana é a firmeza (medida em Newtons). A firmeza é descrita como a força máxima necessária para a penetração do dispositivo de análise (*probe*) na polpa da banana (banana crua sem casca).

Analogamente, no presente trabalho, avaliou-se a firmeza dos frutos verdes. O resultado (31,35 N), Tabela 12, confirmou a análise visual de que a fruta encontrase no estágio totalmente verde, pois quanto maior a força necessária para a penetração no fruto, menor a maturação. Além disso, o resultado obtido foi levemente maior que os resultados encontrados pelos autores citados.

O resultado referente a sólidos solúveis (5,55 °Brix) também foi semelhante aos encontrados pelos outros autores e novamente ratificou-se que a fruta estava em escala totalmente verde de maturação, já que segundo Ditchfield (2004), a banana quando está madura apresenta aproximadamente 20 °Brix.

O amido foi extraído da banana verde com um rendimento médio de 35,3 %, sendo posteriormente submetido à secagem em estufa, *spray dryer* com e sem pré-tratamento com ultra-som e caracterizado físico-quimicamente.

O valor encontrado para o rendimento do processo de isolamento do amido de banana verde (35,3 %) está de acordo com o reportado por Waliszewski et al. (2003) que conseguiram 33,8 % para a variedade *valery*. Bello-Pérez et al. (1999) conseguiram rendimento de 43,8 % para a variedade “Macho” e 11,8 % para a variedade “Criollo”.

5.2 COMPOSIÇÃO FÍSICO-QUÍMICA

Conforme apresentado no capítulo III, os grânulos de amido, além das moléculas de amilose e amilopectina, possuem constituintes minoritários não carboidratos, particularmente, lipídios, proteínas e cinzas.

Na Tabela 13 encontram-se os resultados de composição química, obtidos no presente trabalho, para o amido extraído da banana verde (*Musa cavendish*).

TABELA 13 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO AMIDO DE BANANA VERDE SECO EM ESTUFA, *SPRAY DRYER*, COM E SEM PRÉ-TRATAMENTO COM ULTRA-SOM

PARÂMETROS (%)	AMIDO ESTUFA (E)	AMIDO <i>SPRAY</i> (S)	AMIDO SONICADO ESTUFA (ES)	AMIDO SONICADO <i>SPRAY</i> (SS)
Umidade	13,37 ^a ± 0,05	13,81 ^a ± 0,17	13,87 ^a ± 0,14	13,47 ^a ± 0,21
Cinzas*	0,11 ^a ± 0,01	0,10 ^a ± 0,01	0,09 ^a ± 0,01	0,09 ^a ± 0,01
Proteínas*	0,36 ^a ± 0,23	0,43 ^a ± 0,18	0,40 ^a ± 0,01	0,38 ^a ± 0,09
Lipídios*	0,28 ^a ± 0,12	0,27 ^a ± 0,10	0,29 ^a ± 0,13	0,28 ^a ± 0,15
Amilose*	19,21 ^a ± 0,83	17,87 ^b ± 0,85	20,28 ^a ± 0,73	17,60 ^b ± 1,11
Amido Resistente*	79,89 ^a ± 6,00	68,51 ^{ab} ± 5,83	66,31 ^{ab} ± 2,08	56,95 ^b ± 6,03

* Resultados expressos em base seca. Médias ± desvio padrão (DP) seguidas da mesma letra, na mesma linha, não diferem entre si ao nível de significância de 5% ($p < 0,05$) pelo Teste de Tukey.

O processo de secagem e a aplicação de ultra-som não influenciaram na composição dos constituintes não carboidratos dos amidos de banana verde. Como já era esperado, não houve diferença significativa para a composição química (umidade, cinzas, proteínas e lipídios) dos amidos em diferentes processos de secagem e submetidos ao tratamento com ultra-som. Verificou-se que a composição química do amido está em acordo com os dados encontrado na literatura (Tabela 3 Capítulo III) e as variações encontradas são decorrentes da espécie botânica e também do tipo de processamento a que foi submetido.

Já para os teores de amilose e amido resistente, houve diferença comparando-se os quatro tratamentos

Os teores de amilose em amido de banana verde foram reportados por autores como Kayiusi e Hood (1981), que encontraram 16 %; Ling e colaboradores (1982) encontraram 19,5 % e Garcia e Lajolo (1988) que verificaram 17 % de amilose, todos trabalhando com a variedade *Musa cavendish*. Todavia, Waliszewski e colaboradores (2003) encontraram 40,7 % de amilose para a variedade *valery*.

Os resultados encontrados no presente trabalho variaram de 17,60 a 20,28 % e estão de acordo com autores que pesquisaram a mesma variedade (*Musa cavendish*).

Verificou-se ainda que os amidos secos em *spray dryer* (S e SS) apresentaram menor quantidade de amilose quando comparados aos secos em

estufa, que pode ser conseqüência da secagem atomizada, a qual contribuiu para maior alinhamento das moléculas permitindo assim menor deposição dos íons iodeto no interior das hélices das moléculas helicoidais de amilose. O tratamento com ultra-som, por outro lado, não proporcionou essa diferença.

Com relação ao teor de amido resistente, verificou-se alto conteúdo para a variedade *M. cavendish*, confirmando estudos prévios de que a banana verde é uma excelente fonte de amido resistente. Certifica-se ainda de que o amido extraído da variedade estudada apresenta de 57 % a 80 % de amido resistente, variação essa causada pelos diferentes pré-tratamentos.

A secagem em estufa a 50 °C proporcionou melhor rendimento em termos de amido resistente. O tratamento com ultra-som reduziu significativamente ($p < 0,05$) o conteúdo de amido resistente e mais ainda, ao ser combinado com secagem em *spray dryer*.

De acordo com Blazczak et al. (2007), o tratamento de amido com ultra-som distorce a região cristalina nos grânulos de amido, previamente à hidratação da fase amorfa, resultando na destruição da estrutura granular. Além disso, outro fator que também contribui para a distorção granular é a cavitação em que a difusão de água tende a quebra da estrutura cristalina (JAMBRACK et al. 2010).

O teor de 80% de AR também foi encontrado por Cardenette (2006) para o amido de banana verde (*Musa cavendish*) seco em evaporador centrífugo.

Recentemente, um estudo conduzido por Tribess e pesquisadores (2009), relacionou o conteúdo de amido resistente em farinha de banana verde submetido a diferentes temperaturas, velocidade do ar e tempo de secagem. O amido resistente variou de 40 a 58 % . Segundo os autores, o conteúdo de amido resistente na farinha de banana verde foi significativamente ($p < 0,05$) afetado pelas combinações de secagem, e ainda, nas mesmas condições de temperatura, na menor velocidade do ar de secagem houve uma diminuição no amido resistente, isso provavelmente porque um maior tempo de secagem gera uma desorganização parcial da estrutura cristalina do grânulo.

Analogamente, Sajilata e Singhal (2006) verificaram que o processamento tem influência significativa no conteúdo de amido resistente, sendo a temperatura do ar de secagem um importante fator. No presente estudo, a secagem em *spray dryer* atingiu 130 °C enquanto que a secagem em estufa foi a 50 °C, e de acordo com Wu

e Sarko (1978), altas temperaturas resultam na perda da cristalinidade resultando em amido mais acessível ao ataque enzimático.

No presente estudo, a desordem parcial da estrutura cristalina do grânulo ocorreu com secagem em *spray dryer* (secagem atomizada e com maior temperatura) e foi intensificada com o tratamento com ultra-som.

Outros pesquisadores, como Teixeira et al. (1998) encontraram 49 % de amido resistente para a variedade Musa AAB “Terra” (seca em estufa com circulação forçada de ar a 40 °C) e 2,5 % para o amido de milho. Os autores reportaram que a grande diferença encontrada para o amido resistente de banana e de milho é decorrente de diferenças nas estruturas das regiões não susceptíveis ao ataque enzimático presente nesses amidos (KAYIUSI; WOOD, 1981). Esses resultados mostram ainda que a banana da variedade *Musa cavendish* apresenta grande quantidade de amido resistente comparada a Musa “Terra”.

Os altos resultados de amido resistente mostraram que os amidos de banana verde podem ser utilizados em diferentes aplicações. O amido que não sofreu pré-tratamento e foi seco em estufa (secagem convencional, geralmente utilizada para secagem de amidos) resultou em amido com alto teor de AR.

O amido resistente, segundo Sajilata e Singhal (2006), pode ser aplicado em produtos como fonte de fibra alimentar, pois é resistente a digestão e proporciona melhor textura ao produto comparado às fibras. Já para os amidos que sofreram secagem em *spray dryer*, verificou-se que tanto a secagem atomizada como a alta temperatura que envolve esse processo contribuíram para a redução do amido resistente. Essa redução pode ser favorável para aplicação em produtos em que se deseja maior solubilidade e absorção de água do amido, já que a região empacotada e cristalina do amido resistente foi afetada pela secagem, permitindo maior ação das enzimas de degradação (WU; SARKO, 1978). Mesmo assim, esses amidos ainda podem funcionar como complemento de fibras pela quantidade remanescente de amido resistente.

O amido que foi submetido ao ultra-som e seco em estufa serviu para ratificar que a sonicação também alterou o empacotamento no grânulo do amido resistente, permitindo maior ação das enzimas digestivas. Similarmente, os amidos secos em *spray dryer*, sua podem ter sua aplicação estendida para outros produtos e não somente à aqueles que requerem as características do amido resistente.

5.3 SOLUBILIDADE, PODER DE INCHAMENTO E CAPACIDADE DE ABSORÇÃO DE ÁGUA

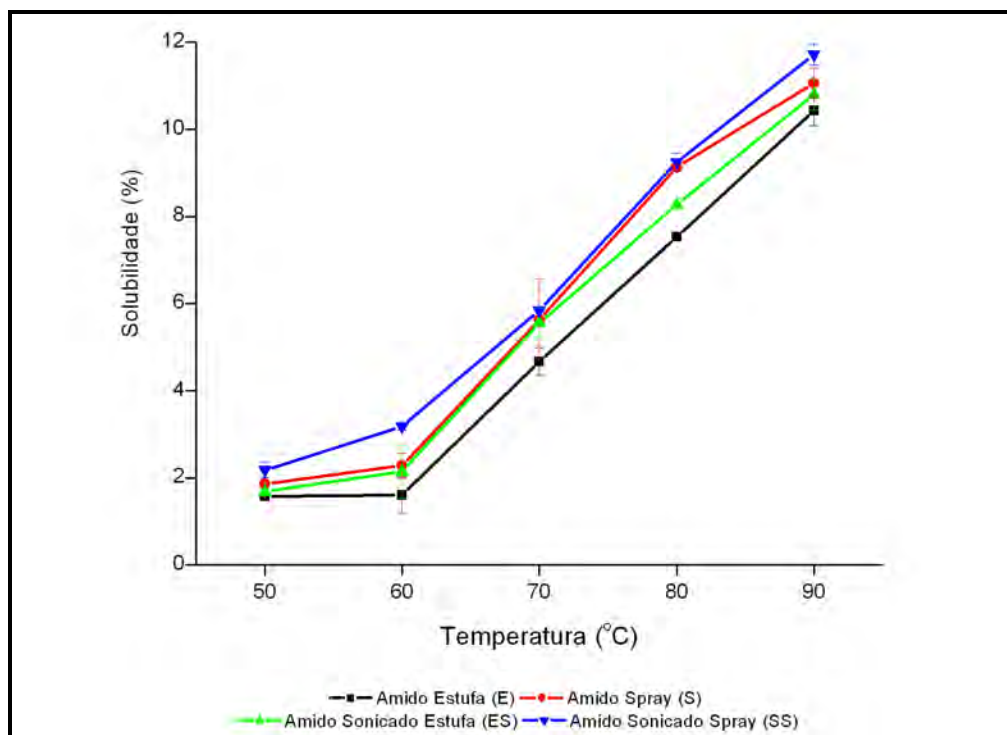
Os valores encontrados para a solubilidade nas diferentes temperaturas encontram-se na Tabela 14, bem como a análise de diferença entre os tratamentos realizados. Esses valores também estão representados no gráfico da Figura 32.

TABELA 14 – COMPARAÇÃO DE MÉDIAS PARA SOLUBILIDADE DO AMIDO DE BANANA VERDE SECO EM ESTUFA, *SPRAY DRYER*, COM E SEM PRÉ-TRATAMENTO COM ULTRASOM

AMIDO	SOLUBILIDADE (%)				
	TEMPERATURA (°C)				
	50	60	70	80	90
Amido Estufa (E)	1,57 ^a ± 0,01	1,61 ^a ± 0,41	4,67 ^a ± 0,32	7,54 ^a ± 0,03	10,43 ^a ± 0,34
Amido <i>Spray</i> (S)	1,86 ^a ± 0,01	2,28 ^{ab} ± 0,29	5,63 ^{ab} ± 0,95	9,13 ^b ± 0,06	11,06 ^{ab} ± 0,34
Amido Sonicado Estufa (ES)	1,68 ^a ± 0,01	2,14 ^a ± 0,60	5,56 ^{ab} ± 0,34	8,27 ^{ab} ± 0,05	10,80 ^{ab} ± 0,35
Amido Sonicado <i>Spray</i> (SS)	2,18 ^a ± 0,36	3,18 ^b ± 0,09	5,85 ^b ± 0,02	9,25 ^b ± 0,21	11,72 ^b ± 0,24

Médias ± DP seguidas da mesma letra, na mesma coluna, não diferem entre si ao nível de significância de 5 % ($p < 0,05$) pelo Teste de Tukey.

FIGURA 32 – SOLUBILIDADE DO AMIDO DE BANANA VERDE SECO EM ESTUFA, *SPRAY DRYER*, COM E SEM PRÉ-TRATAMENTO COM ULTRA-SOM, COM O AUMENTO DA TEMPERATURA.



Constatou-se (Figura 32) um aumento progressivo da solubilidade para os amidos a partir de 60 °C, sendo que nessa temperatura o amido sonicado seco em *spray dryer* (SS) foi mais solúvel que os demais, não diferindo significativamente do amido seco em *spray dryer* (S) (Tabela 14).

Não houve diferença significativa da solubilidade para os amidos com diferentes tratamentos a 50 °C. Por outro lado, nas temperaturas de 60, 70, 80 e 90 °C o amido (SS) foi significativamente mais solúvel que o amido seco em estufa (E).

A técnica de secagem por *spray dryer* contribuiu para o aumento da solubilidade do amido de banana verde que foi intensificado com aplicação do ultra-som.

A elevada capacidade de ligação dos grânulos com água é atribuída à perda de associação dos polímeros do amido no grânulo nativo. Considera-se que os sítios de ligação de água são os grupos hidroxila e seus átomos de oxigênio no interior da glucose (WOOTTON; BAMUNUARACHCHI, 1978). O processo de aplicação de ultra-som aliado à posterior secagem em *spray dryer* contribuiu para a desagregação

dos polímeros no interior do grânulo aumentando a capacidade de ligação com água, consequentemente aumentando a solubilidade.

Waliszewski e colaboradores (2003) averiguaram que a solubilidade (concentração de 1 %) do amido de banana verde da variedade *Musa valery* no estado nativo é baixa (1,8 %; 2,2 %; 2,9 %; 7,8 % e 8,7 %; 50 °C, 60 °C, 70 °C, 80 °C e 90 °C, respectivamente). Esses resultados foram similares ao amido nativo (sem pré-tratamento e secagem convencional) (E) estudado no presente trabalho.

Os mesmos autores, no entanto, constataram que quando o amido é tratado com grupos hidroxipropil ocorre um aumento na solubilidade de 8,7 % para 13,8 % a 90 °C, pois o tratamento químico faz com que ocorra a repulsão entre os grupos carregados diminuindo a força das ligações intermoleculares, aumentando a solubilidade. Já no presente estudo, o aumento da solubilidade foi alcançado através do pré-tratamento com ultra-som e secagem em *spray dryer*.

Da mesma maneira, uma pesquisa realizada com a variedade “Macho” (BELLO-PÉREZ et al. 2002) mostrou que a solubilidade aumentou significativamente para os amidos modificados (tratamento alcoólico-alcalino) em comparação aos nativos, que não atingiram 10 % a 90 °C, enquanto que os modificados foram acima de 10 % já a 60 °C.

Núñez-Santiago, Bello-Pérez e Tecante (2004) analisaram a solubilidade do amido de banana verde e verificaram que, na concentração de 1 %, a solubilidade foi praticamente zero abaixo de 90 °C, e aumentou gradativamente a partir dessa temperatura e permaneceu constante, mesmo após o resfriamento a 80 °C.

Um estudo recente realizado com a variedade *Musa balbisiana* Colla (de La TORRE GUTIÉRREZ et al. 2008) demonstrou um aumento progressivo na solubilidade somente após 70°C (valores menores que 5 %, para essa temperatura), a 80 °C em torno de 10 % e já a 90 °C a solubilidade foi para 16,8 %.

Autores como Kayisu e Hood, (1981) compararam as propriedades do amido de banana (variedade *Valery*) com amidos proveniente de outras fontes, e verificaram que a solubilidade do amido de banana é similar a do amido de sorgo (acima de 10 % somente a 95 °C). Ao contrário do comportamento dos amidos de mandioca e batata que apresentaram solubilidade de aproximadamente 30 % a 80 °C. Quanto ao intumescimento, amidos de banana e sorgo são similares (25 % a 95 °C) e bem abaixo dos amidos de mandioca (50 % a 80 °C) e batata (50 % a 55 °C).

Para o amido de milho, a solubilidade, segundo Betancur-Ancona, Chelguerrero e Hernández-Cañizarez (1997) é de 15,8 % a 90 °C. Quanto ao poder de inchamento (PI) e capacidade de absorção de água (CAA) os resultados encontram-se nas Figuras 33 e 34, assim como nas Tabelas 15 e 16, onde estão apresentadas as análises estatísticas.

FIGURA 33 – PODER DE INCHAMENTO (PI) DO AMIDO DE BANANA VERDE SECO EM ESTUFA, *SPRAY DRYER*, COM E SEM PRÉ-TRATAMENTO COM ULTRA-SOM

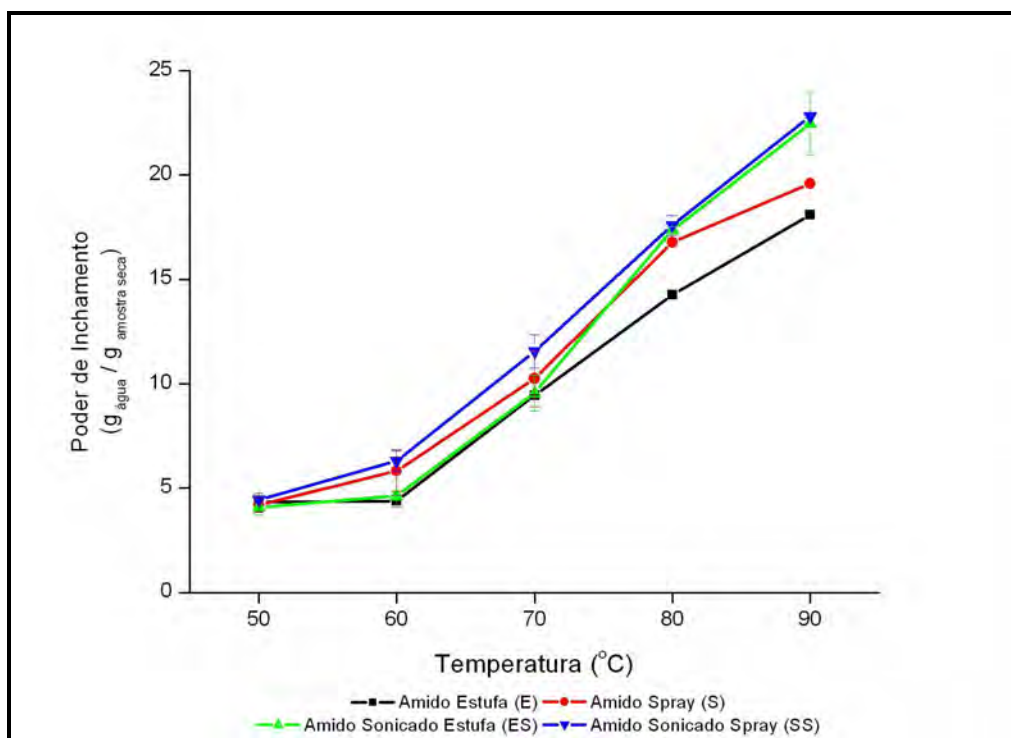


TABELA 15 – COMPARAÇÃO DE MÉDIAS PARA PODER DE INCHAMENTO (PI) DO AMIDO DE BANANA VERDE SECO EM ESTUFA, *SPRAY DRYER*, COM E SEM PRÉ-TRATAMENTO COM ULTRA-SOM

AMIDO	PODER DE INCHAMENTO (g água/g amostra seca)				
	TEMPERATURA (°C)				
	50	60	70	80	90
Amido Estufa (E)	4,32 ^a ± 0,43	4,39 ^a ± 0,27	9,46 ^a ± 0,02	14,27 ^a ± 0,19	18,08 ^a ± 0,17
Amido <i>Spray</i> (S)	4,20 ^a ± 0,35	5,82 ^{ab} ± 0,96	10,24 ^{ab} ± 1,34	16,77 ^b ± 0,19	19,59 ^a ± 0,11
Amido Sonicado Estufa (ES)	4,08 ^a ± 0,35	4,62 ^{ab} ± 0,19	9,55 ^a ± 0,86	17,36 ^b ± 0,15	22,45 ^b ± 1,52
Amido Sonicado <i>Spray</i> (SS)	4,44 ^a ± 0,01	6,31 ^b ± 0,53	11,55 ^b ± 0,81	17,59 ^b ± 0,48	22,80 ^b ± 0,07

Médias ± DP seguidas da mesma letra, na mesma coluna, não diferem entre si ao nível de significância de 5% ($p < 0,05$) pelo Teste de Tukey.

FIGURA 34 – CAPACIDADE DE ABSORÇÃO DE ÁGUA (CAA) DO AMIDO DE BANANA VERDE SECO EM ESTUFA, *SPRAY DRYER*, COM E SEM PRÉ-TRATAMENTO COM ULTRA-SOM

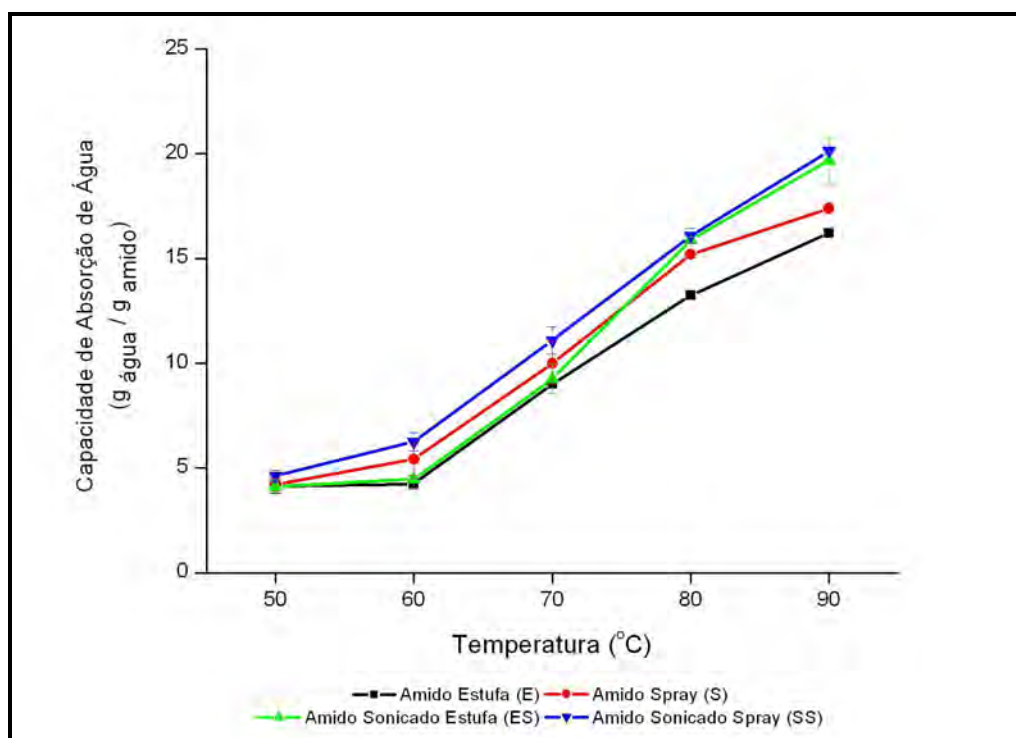


TABELA 16 – COMPARAÇÃO DE MÉDIAS PARA CAPACIDADE DE ABSORÇÃO DE ÁGUA (CAA) DO AMIDO DE BANANA VERDE SECO EM ESTUFA, *SPRAY DRYER*, COM E SEM PRÉ-TRATAMENTO COM ULTRA-SOM

AMIDO	CAPACIDADE DE ABSORÇÃO DE ÁGUA (g água/g amido)				
	TEMPERATURA (°C)				
	50	60	70	80	90
Amido Estufa (E)	4,14 ^a ± 0,36	4,24 ^a ± 0,24	9,01 ^a ± 0,03	13,24 ^a ± 0,15	16,22 ^a ± 0,10
Amido <i>Spray</i> (S)	4,22 ^a ± 0,30	5,42 ^{ab} ± 0,80	9,99 ^{ab} ± 1,01	15,19 ^b ± 0,15	17,38 ^a ± 0,13
Amido Sonicado Estufa (ES)	4,12 ^a ± 0,30	4,47 ^a ± 0,14	9,25 ^a ± 0,71	15,88 ^b ± 0,13	19,67 ^b ± 1,13
Amido Sonicado <i>Spray</i> (SS)	4,62 ^a ± 0,27	6,25 ^b ± 0,44	11,09 ^b ± 0,66	16,08 ^b ± 0,37	20,13 ^b ± 0,10

Médias ± DP seguidas da mesma letra, na mesma coluna, não diferem entre si ao nível de significância de 5% ($p < 0,05$) pelo Teste de Tukey.

O poder de inchamento é uma medida da capacidade de hidratação dos grânulos, visto que a determinação é feita pelo peso do grânulo de amido intumescido (inchado ou expandido) e de sua água oclusa (NÚNEZ-SANTIAGO, BELLO-PÉREZ; TECANTE, 2004).

No presente estudo tanto a solubilidade, poder de inchamento, como a capacidade de absorção de água foram diretamente correlacionados com o aumento da temperatura (Figuras 32 a 34). Verifica-se que a maior parte dos grânulos de amido começam a intumescer a 60 °C e a partir dessa, o poder de inchamento é progressivo até 90 °C.

Segundo Betancur-Ancona, Chel-Guerrero e Hernández-Cañizarez (1997), o intumescimento rápido a certa temperatura ocorre devido a quebra das ligações de hidrogênio intermoleculares nas regiões amorfas, permitindo a absorção gradativa e irreversível de água. Observação similar também foi reportada por Bello-Pérez et al. (1999).

Averiguou-se ainda que acima de 60 °C o PI e CAA foram significativamente ($p < 0,05$) superiores para o amido (SS) comparado ao amido (E), chegando a atingir respectivamente 22,80 g água/g amostra seca e 20,13 g água/g amido. Isso porque, o amido foi submetido a secagem em *spray dryer* após tratamento com ultra-som, o que possivelmente deve ter facilitado a ruptura das ligações de hidrogênio, aumentando a absorção e a capacidade de retenção de água dos amidos. Os valores encontrados para os amidos (S), (ES) e (SS) a 90 °C foram superiores comparados à outros autores citados a seguir.

Na pesquisa realizada por de la Torre-Gutiérrez e colaboradores (2008), com amido de banana verde da variedade *Musa balbisiana Colla*, o amido não intumescceu a temperatura abaixo de 70 °C, e acima dessa, intumescceu rapidamente (17,1 g água/g amostra seca a 90 °C). Esse valor foi semelhante ao encontrado para o amido (E) a 90 °C (18,08 g água/g amostra seca), que é o amido seco em estufa e sem tratamento prévio com ultra-som. Sendo que os amidos com pré-tratamentos (ES) (22,45 g água/g amostra seca) e secagem em *spray dryer* (S) (19,59 g água/g amostra seca) e (SS) (22,80 g água/g amostra seca), apresentaram maior poder de inchamento comparado ao obtido para a variedade *Musa balbisiana Colla*.

O intumescimento para o amido de banana verde do presente trabalho foi maior que o obtido para amido de mandioca (16,6 g água/g amido) e de milho (16,8 g água/g amido). Isso devido à alta quantidade de amilopectina presente no amido de banana e também devido à heterogeneidade do tamanho dos grânulos (de la TORRE-GUTIÉRREZ, 2004).

O aumento no poder de inchamento e capacidade de absorção de água com o tratamento com ultra-som também foi encontrado por Jambrak et al. (2010) para o

amido de milho. Reportaram que esse fato é associado com o arranjo molecular, como o tipo de organização que ocorre no interior do grânulo. A maior facilidade da água penetrar no grânulo de amido é devida ao desmembramento (desassociação das cadeias de amilose e amilopectina) causada pela aplicação de ultra-som e ao arranjo molecular dos grânulos levando a alta absorção e retenção de água.

Neste trabalho, o amido de banana verde, especialmente o amido seco em estufa (E), apresentou menor solubilidade, poder de inchamento e capacidade de absorção de água, isso devido à alta quantidade de amido resistente, como é mostrado na (Tabela 13). Esse resultado, não limita sua aplicação industrial, uma vez que permite que seja um ingrediente funcional que oferece além da baixa digestibilidade, boa crocância e baixa retenção de água e de gordura (SAJILATA; SINGHAL, 2006). Por outro lado, as aplicações dos amidos S, ES e SS podem ser estendidas como agente espessante em produtos cozidos, assados, enlatados, expandidos, por possuírem maior solubilidade, poder de inchamento e capacidade de absorção de água, além de oferecerem a funcionalidade do amido resistente.

5.4 SINÉRESE

A perda de água (sinérese) dos géis de amido de banana verde, armazenados sob refrigeração a 4 °C durante 24, 48, 72 e 120 horas estão apresentadas na Tabela 17.

TABELA 17 – COMPARAÇÃO DE MÉDIAS PARA SINÉRESE DO AMIDO DE BANANA VERDE SECO EM ESTUFA, *SPRAY DRYER*, COM E SEM PRÉ-TRATAMENTO COM ULTRA-SOM

AMIDO	SINÉRESE (%)			
	TEMPO			
	24 h	48 h	72 h	120 h
Amido Estufa (E)	65,77 ^a ± 0,57	76,10 ^a ± 0,22	71,20 ^a ± 0,13	74,24 ^a ± 1,55
Amido <i>Spray</i> (S)	64,39 ^a ± 1,04	75,22 ^a ± 1,63	70,31 ^a ± 0,15	74,73 ^a ± 0,80
Amido Sonicado Estufa (ES)	64,07 ^a ± 0,32	75,39 ^a ± 0,70	64,30 ^b ± 1,12	72,50 ^b ± 1,45
Amido Sonicado <i>Spray</i> (SS)	64,43 ^a ± 1,22	71,31 ^b ± 0,30	67,05 ^b ± 0,26	71,13 ^b ± 1,51

Médias ± DP seguidas da mesma letra, na mesma coluna, não diferem entre si ao nível de significância de 5 % (p < 0,05) pelo Teste de Tukey.

No período de 24 horas, não houve diferença significativa entre a expulsão de água dos amidos após refrigeração a 4°C. No entanto, após 48 horas, o amido (SS) apresentou a menor sinérese, diferindo significativamente dos demais. Em 72 horas, os amidos que tiveram pré-tratamento com ultra-som (ES e SS) diferiram significativamente ($p < 0,05$) dos demais, apresentando menor sinérese, o mesmo ocorreu após 120 horas de armazenamento.

Ao mesmo tempo, os amidos (ES) e (SS) apresentaram maior capacidade de absorção de água (CAA) (Tabela 16).

O amido de milho de milho, segundo Weber (2005) liberou 74,45% de água após ser submetido a cinco ciclos de congelamento e descongelamento.

A propriedade funcional de resistir a sinérese tem sido relacionada com diferentes componentes ou características dos amidos. A sinérese foi primeiramente atribuída às moléculas de amilose, agregadas através das pontes de hidrogênio intra ou intermoleculares (DREHER et al.1983), e quanto mais amilose maior a ocorrência de sinérese. Hoover e Sosulski (1991) sugerem que a intensidade da sinérese pode ser atribuída a combinação do conteúdo de amilose, ao grau de associação entre os componentes do amido, ao comprimento das cadeias de amilopectina e ao grau de polimerização da amilose e amilopectina. Takizawa et al. (2004) caracterizaram amidos nativos e modificados e encontraram maiores valores de liberação de água das pastas para os amidos modificados com permanganato de potássio e ácido láctico, o que deve estar associado à despolimerização promovida pela modificação oxidativa.

No presente trabalho os resultados mostraram que a sonicação promoveu maior capacidade absorção de água e como consequência menor a sinérese. Dessa maneira esses amidos (ES e SS) poderão ser aplicados em produtos de amido que serão armazenados sob refrigeração por mais tempo, pois terão menor liberação de água que os amidos S e E.

5.5 CLARIDADE DE PASTA

A claridade de pasta dos amidos de banana verde foi calculada em percentual de transmitância (T%) e estão indicados na Tabela 18.

TABELA 18 – COMPARAÇÃO DE MÉDIAS PARA A TRANSMITÂNCIA (%) DO AMIDO DE BANANA VERDE SECO EM ESTUFA, *SPRAY DRYER*, COM E SEM PRÉ-TRATAMENTO COM ULTRA-SOM

AMIDO	TRANSMITÂNCIA (%)			
	TEMPO DE ARMAZENAMENTO (h)			
	24h	48h	72h	120h
Amido Estufa (E)	9,51 ^a ± 0,04	3,27 ^a ± 0,39	3,85 ^a ± 0,05	1,65 ^a ± 0,06
Amido <i>Spray</i> (S)	9,00 ^a ± 0,01	3,76 ^a ± 0,02	4,50 ^b ± 0,07	1,96 ^{ab} ± 0,32
Amido Sonicado Estufa (ES)	12,34 ^b ± 0,21	3,52 ^a ± 0,14	3,44 ^a ± 0,03	2,03 ^{ab} ± 0,05
Amido Sonicado <i>Spray</i> (SS)	13,98 ^c ± 0,30	3,69 ^a ± 0,13	3,77 ^a ± 0,07	2,19 ^b ± 0,02

Médias ± DP seguidas da mesma letra, na mesma coluna, não diferem entre si ao nível de significância de 5 % ($p < 0,05$) pelo Teste de Tukey.

O percentual de transmitância dos géis de amido de banana verde diminuiu acentuadamente conforme o tempo de armazenamento na temperatura de 4 °C. Essa diminuição da transmitância (aumento da turbidez) dos géis com o tempo de estocagem, também foi verificado por Oliveira et al. (2009) e Singh, Sandhu e Kaur (2004) estudando amido de grão-de-bico. Segundo os autores, essa redução pode estar relacionada com o rearranjo das moléculas de amilose e amilopectina, o que provoca maior absorção da luz.

Resultados similares foram encontrados por de la Torre-Gutiérrez et al. (2008) que encontraram transmitância (%T) de 17,5 % para o amido de banana verde da variedade *Musa balbisiana* e 14,3 % para a variedade “Macho”, sendo que para o amido de milho comercial foi de 22,4 % ambos a 24h.

Hoover, Sailaja e Sosulski (1996) reportaram que o grau de transmitância é diretamente afetado pela capacidade de absorção de água (CAA). O estudo conduzido por de la Torre Gutiérrez et al. (2008) mostraram que o amido de banana verde tem menor CAA que o amido de milho e conseqüentemente, menor claridade. O valor encontrado pelos autores (17 %) e no presente trabalho (máx 13,98 %) são considerados valores de transmitância moderados, indicando que o gel de amido de

banana verde deve ser aplicado em produtos que não requereiram transparência, como recheios e molhos de saladas.

No estudo realizado por Waliszewski et al. (2003) a maior transmitância para o amido nativo de banana foi de 1,2 %. No entanto, os amidos modificados fosfatados (1,8 %) e tratados com grupos hidroxipropil (2,3 %) e pré-gelatinizados (13,3 %) mostraram maior claridade de pasta devido a modificação química, todos analisados após 24 horas.

Do mesmo modo, no presente estudo, os amidos que tiveram pré-tratamento com ultra-som (ES) e (SS) apresentam maior claridade da pasta a 24h e 120h (Tabela 18). Segundo Craig e colaboradores (1989), as mudanças na estrutura granular e molecular do amido com os tratamentos químicos facilitaram a penetração e absorção da água nos grânulos, o que tende a um maior intumescimento resultando em maior transmitância da luz.

5.6 DIFRACTOMETRIA DE RAIO-X

As Figuras 35, 36, 37 e 38 apresentam o difractograma de raio-X para os amidos secos em estufa, *spray dryer*, sem e com pré-tratamento com ultra-som.

FIGURA 35 – DIFRACTOGRAMA DE RAIO-X PARA AMIDO DE BANANA VERDE SECO EM ESTUFA (E). (TIPO B)

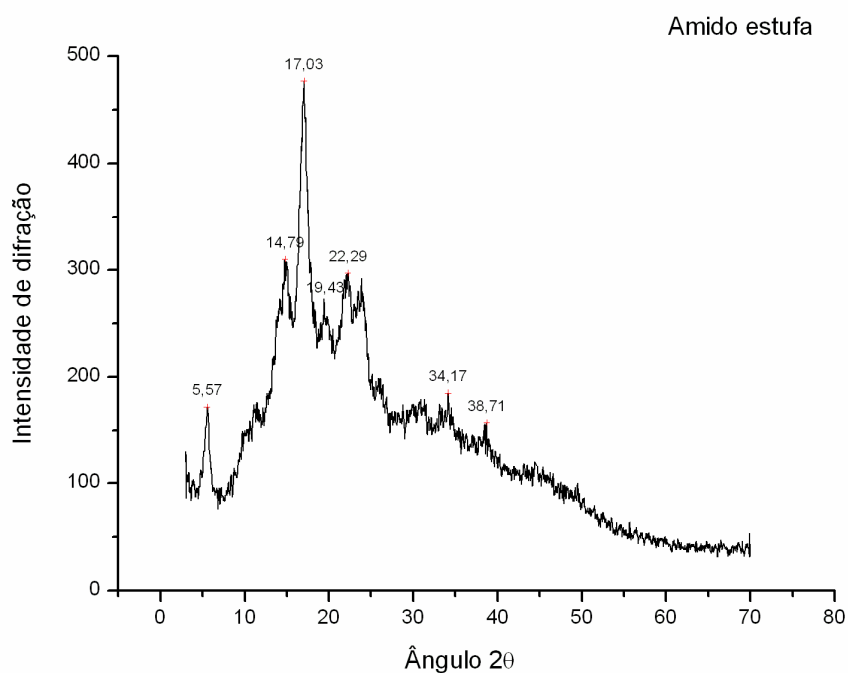


FIGURA 36 – DIFRACTOGRAMA DE RAIO-X PARA AMIDO DE BANANA VERDE SECO EM *SPRAY DRYER* (S). (TIPO C)

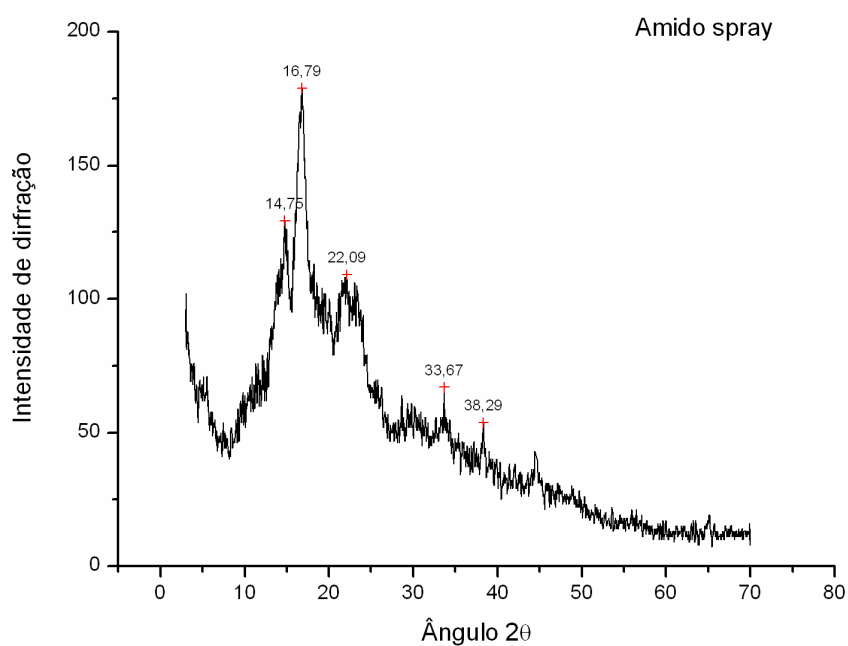


FIGURA 37 – DIFRACTOGRAMA DE RAIO-X PARA AMIDO DE BANANA VERDE SECO EM ESTUFA SUBMETIDO A PRÉ-TRATAMENTO COM ULTRA-SOM (ES) (TIPO B)

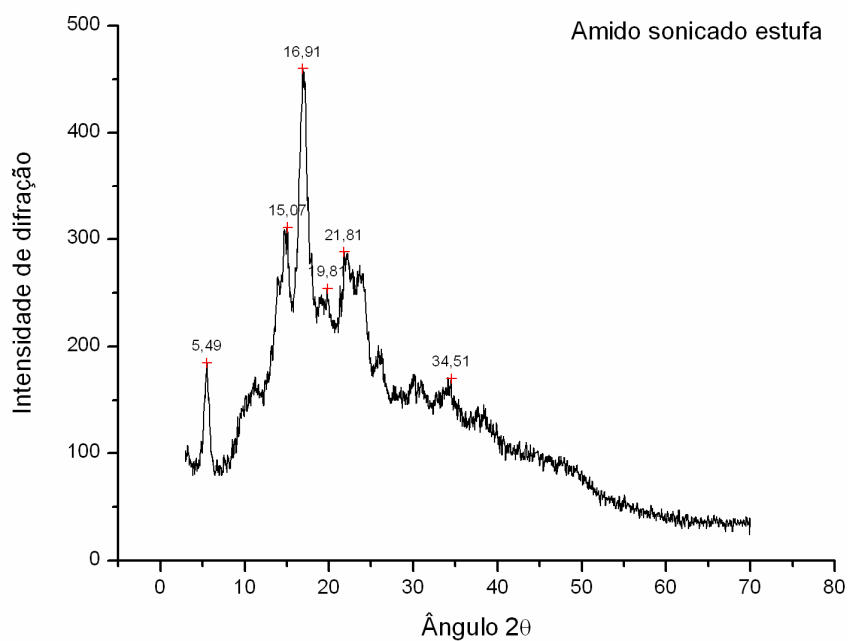
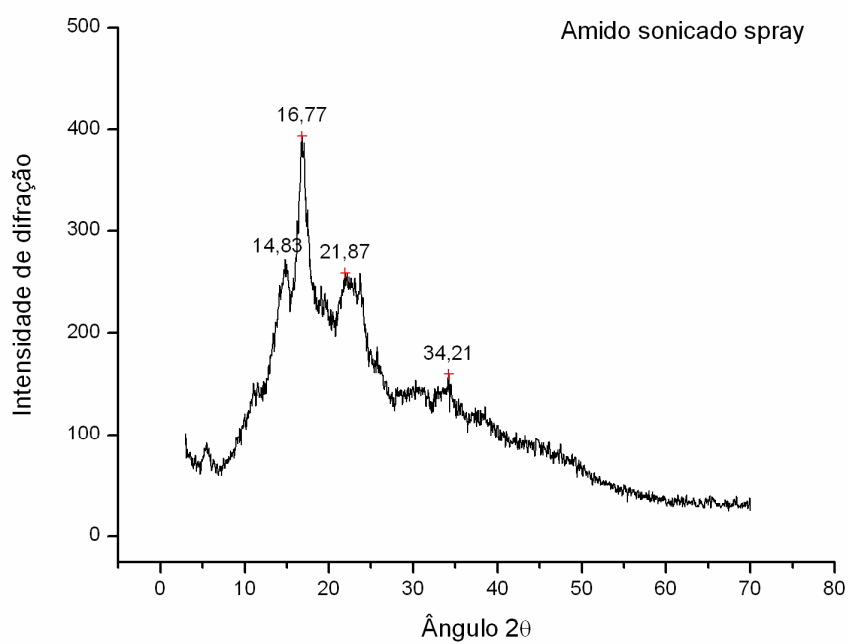


FIGURA 38 – DIFRACTOGRAMA DE RAIO-X PARA AMIDO DE BANANA VERDE SECO EM *SPRAY DRYER* SUBMETIDO A PRÉ-TRATAMENTO COM ULTRA-SOM (SS) (TIPO C).



Os grânulos de amido de banana verde seco em estufa (E) e com pré-tratamento com ultra-som (ES) apresentaram um padrão de difração tipo B com picos em aproximadamente 5° , 15° , 17° , 19° , 22° e 34° .

Já os amidos secos em *spray dryer* (S) e com pré-tratamento com ultra-som (SS) apresentaram padrão de difração tipo C (combinação de A e B) (picos a 14° , 16° , 22° e 34°). Estes amidos apresentaram um pico menos intenso a aproximadamente $5,7^\circ$ (tipo B é bem intenso), que é ausente no tipo A, porém apresentaram pico de maior intensidade a 17° (semelhante ao A), indicando que o padrão para este caso é do tipo C.

Um estudo conduzido por Teixeira e colaboradores (1998) encontrou padrão de difração tipo B para amido de banana verde, para amido de milho padrão de difração tipo A, para amido resistente de milho, tipo C. Os mesmos autores averiguaram que os grânulos de amido que apresentaram padrão tipo B e C tenderam a ser mais resistentes a amilases pancreáticas. Propriedades de pasta indicaram maior coesividade para o amido de milho (padrão A) em relação ao amido de banana (padrão B). Desta forma, a maior resistência do amido de banana seria ocasionada por outros fatores que impedem o ataque enzimático e não devido apenas à coesividade da estrutura cristalina.

Dessa maneira, buscou-se por estudos que objetem o fato dos amidos tipo B e C serem mais resistentes à hidrólise que o tipo A, mesmo esse sendo mais compactado. Segundo os estudos listados a seguir, verifica-se que essa maior resistência deve-se às ramificações e associações da molécula de amilopectina com a molécula de amilose. Nos amidos tipo A, a amilopectina tem altas proporções de cadeias curtas, já nos tipos B e C, a amilopectina apresenta-se bastante ramificada, formando cadeias longas associadas à moléculas de amilose.

Os autores Lii et al. (1982) e Faisant et al. (1995) também encontraram padrões de difração do tipo B para amido de banana, e citam que, os amidos que apresentam este tipo de difração são os que possuem alta resistência à hidrólise enzimática, como é caso do amido de banana verde.

Freitas e Tavares (2005) analisaram os difractogramas do amido de banana de duas variedades e encontraram que os grânulos de amido *Musa* tipo AAA-Nanicão apresentaram padrão B e a *Musa* AAB-Terra padrão tipo C e o amido de milho, tipo A. Constataram ainda que, os padrões do tipo B e C tendem a ser mais resistentes à amilase pancreática, conforme análise de morfologia por MEV. Os

autores se surpreenderam ao encontrar que as duas espécies de banana tenham apresentado padrões diferenciados de cristalinidade, visto que continham mesmo teor de amido resistente. Isto mostra que não somente o amido resistente é responsável pela cristalinidade, e sim, vários fatores, como o tipo de associação estabelecida entre amilopectina e amilose, conforme explicado anteriormente.

Segundo Eerlingen, Deceuninck e Delcour (1993) o que contribui para a alta cristalinidade do padrão tipo B, são as cadeias longas e compactas de amilopectina, a qual é reforçada por numerosas associações com moléculas espiraladas e menores de amilose. Quando a amilose se encontra distanciada da amilopectina, o grânulo tenderá a apresentar baixa cristalinidade (padrão A) e maior suscetibilidade à amilase.

Os autores Jane, Wong e McPherson (1997), Waliszewski e colaboradores (2003) encontraram padrão de difração do tipo C para o amido de banana verde e estudos cromatográficos indicaram que a fração de amilopectina se apresentava altamente agrupada e ramificada.

Já, Bello-Pérez e pesquisadores (2000) encontraram padrão de difração tipo A (até agora não reportado para amido de banana verde) para as variedades “Macho” e “Criollo”, sendo que geralmente, são os amidos de cereais que apresentam esse padrão de difração, que geralmente é atribuído para amidos que contém amilopectina com alta proporção de cadeias curtas (JANE, WONG; MCPHERSON, 1997).

Um levantamento feito por Zhang e pesquisadores (2005), mostrou que para o amido de banana já foi encontrado os três tipos de padrão de difração (A, B e C) dependendo da variedade, origem e condições de crescimento (ambientais) e ainda do tipo de processo que envolveu a extração do amido.

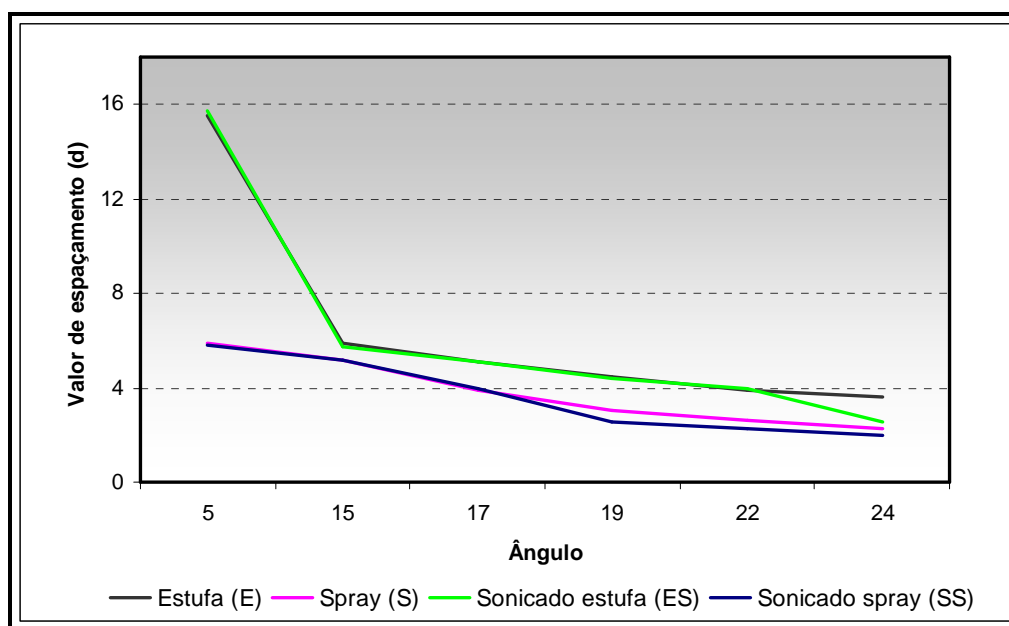
Os resultados obtidos no presente trabalho mostraram que a secagem em *spray dryer* provocou moderada alteração na cristalinidade dos grânulos, resultando numa mistura de padrões A e B (tipo C). O que provavelmente ocorreu é que o processo de atomização promoveu maior desassociação entre as moléculas de amilose e amilopectina sem afetar significativamente a suscetibilidade à hidrólise. Tanto o padrão tipo B como o C, são os menos suscetíveis à hidrólise enzimática, e a quantidade de amido resistente encontrada para os amidos (S) e (SS), que tiveram padrão de difração tipo C foi de 68,51 % e 56,95 % e para o amido (ES), padrão de difração tipo B, foi de 66,31 %. (conforme já discutido na Tabela 13). Esses

resultados estão em concordância com os encontrados por Freitas e Tavares (2005), que mostra que não somente o amido resistente é responsável pela cristalinidade.

Já o pré-tratamento com ultra-som não influenciou no padrão de difração dos amidos, haja vista que não houve diferença entre os que foram submetidos ao mesmo tipo de secagem, com e sem pré-tratamento com ultra-som. As alterações no amido proporcionadas pela aplicação de ultra-som foram percebidas na hidratação do grânulo, seguida de processo de aquecimento (gelatinização).

Os espaços interplanares foram calculados segundo a equação de Bragg onde são definidos como valor de espaçamento (d), e os valores obtidos para cada pico obtido encontram-se plotados na Figura 39.

FIGURA 39 – PRINCIPAIS PICOS DE INTENSIDADE DE DIFRAÇÃO VERSUS VALOR DE ESPAÇAMENTO (d) PARA AS AMOSTRAS DE AMIDO DE BANANA VERDE



Os amidos que foram secos em *spray dryer* (S e SS) apresentaram comportamento similar, tanto na difração de raio-X, como nos resultados dos valores dos espaços interplanares (d), como pode ser observado na Figura (39). O mesmo ocorreu com os amidos que foram secos em estufa (E e ES).

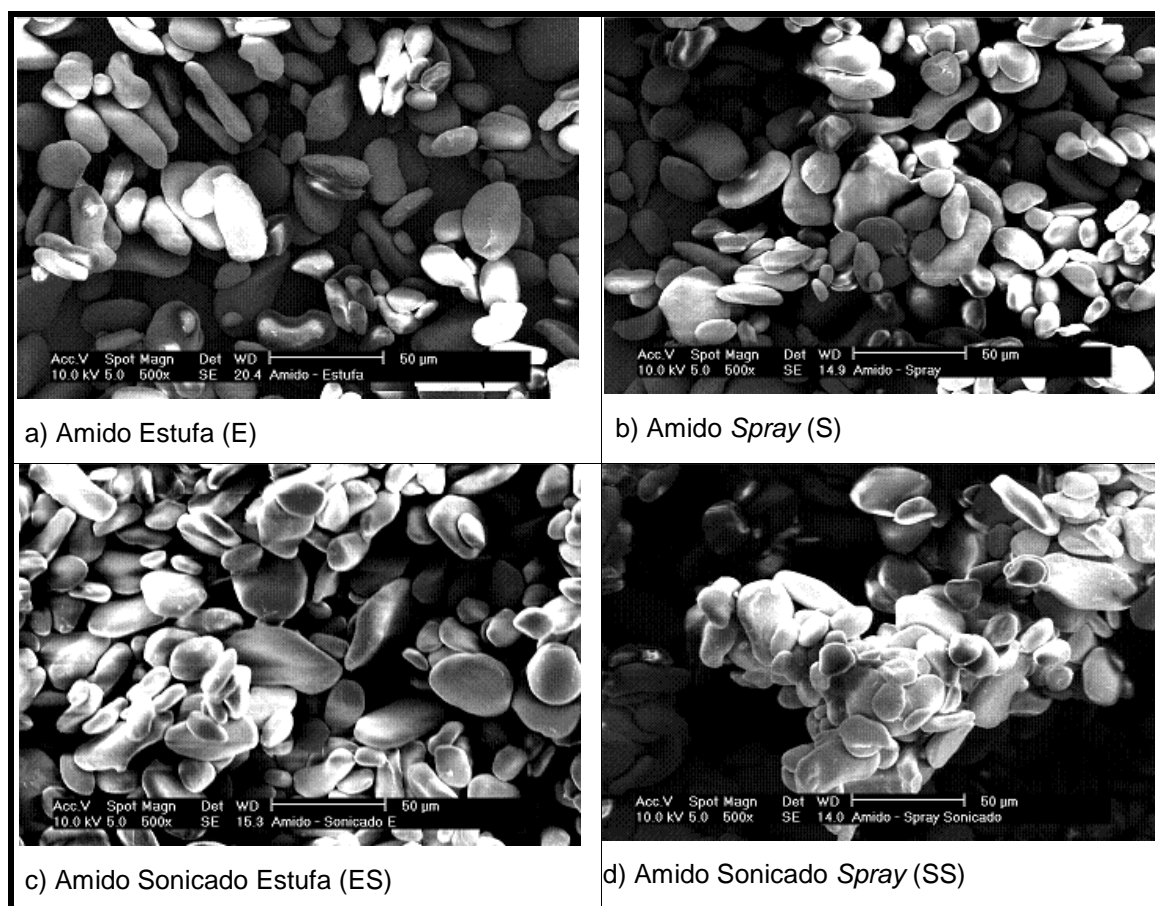
Percebe-se que os valores de espaços interplanares (d) foram menores em cada pico de difração para os amidos secos em *spray dryer*. Isso porque essas amostras apresentaram padrão de difração tipo C, que é uma mistura dos padrões de difração tipo A (látice monocíclico) e tipo B (látice hexagonal), essa mistura de

ordenação causou uma diminuição no espaço interplanar, haja vista o maior agrupamento (empacotamento) das moléculas do padrão de difração tipo A. Diferentemente dos amidos (E) e (ES) que tem apenas o espaço interplanar definido somente pelo látice hexagonal, resultando em maior espaço interplanar, o que confirma a influência da secagem por atomização, em que causou alteração na cristalinidade dos grânulos de amido de banana verde (MACHADO, ARAÚJO; PEREIRA, 2010)

5.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (M.E.V.)

Os resultados da micrografia dos grânulos de amido de banana verde encontram-se na Figura 40.

FIGURA 40 – MICROGRAFIA DOS GRÂNULOS DE AMIDO DE BANANA VERDE OBTIDOS POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV), AUMENTO DE 500X.



Os grânulos de amido de banana verde apresentam em sua maioria formato elipsoidal de tamanhos variados, com superfície lisa.

Verifica-se que aparecem poucas, mas pequenas depressões nas superfícies dos grânulos de amido secos em *spray*. Segundo Thies (2001), as depressões que aparecem na superfície das microcápsulas são formadas devido à contração das partículas durante a secagem e o resfriamento.

Salienta-se que a temperatura de secagem de 130 °C permitiu a manutenção de superfície lisa para os grânulos, haja vista que estudos recentes mostram que a temperatura de secagem é um fator importante para a morfologia dos grânulos.

Pode ser observado que as partículas que foram sonicadas secas em *spray dryer* apresentaram-se bem agregadas (Fig. 40d). De acordo com Jambrak et al. (2010), com a aplicação de ultra-som os grânulos tendem a se aglomerar devido à quebra (liberação) das ligações de hidrogênio oferecendo oportunidade de conexões e ligações entre os polímeros. Os mesmos autores também observaram que o aumento da intensidade da aplicação do ultra-som pode ocasionar o rompimento das cadeias de amido, o que não ocorreu no presente estudo, já que a intensidade aplicada foi menor que para os referidos autores.

Em geral, amidos de diferentes variedades de banana apresentam formato irregular e mostram formato oval e alongado (EGGLESTON, SWENNEN; AKONI, 1992; JANE, et al. 1994; LII et al. 1982; LING et al. 1982; KAYISU et al. 1981; ZHANG; WHISTLER, 2002; IZIDORO, 2007a). Além disso, segundo Ling et al. (1982) o amido da variedade *Musa cavendish* apresenta-se bastante irregular em formato e tamanho.

De acordo com Kayisu et al. (1981), amidos provenientes de bananas verdes apresentam a superfície lisa ao passo que quando a fruta está madura o amido possui a superfície mais estriada, provavelmente devido ao desgaste ocorrido durante o amadurecimento.

Ainda, segundo outros autores, por MEV pode-se observar que os grânulos de amido de banana verde apresentam uma superfície lisa e densa, aspecto este que pode contribuir para sua resistência. Os grânulos de amido de banana verde diferem por possuir uma camada externa mais grossa (mais densa que as camadas internas do grânulo) formada por abundantes *blocklets* que impedem a ação das enzimas reduzindo a taxa de hidrólise (FAISANT, BULEON et al. 1995; TESTER; KARKALAS, 2004).

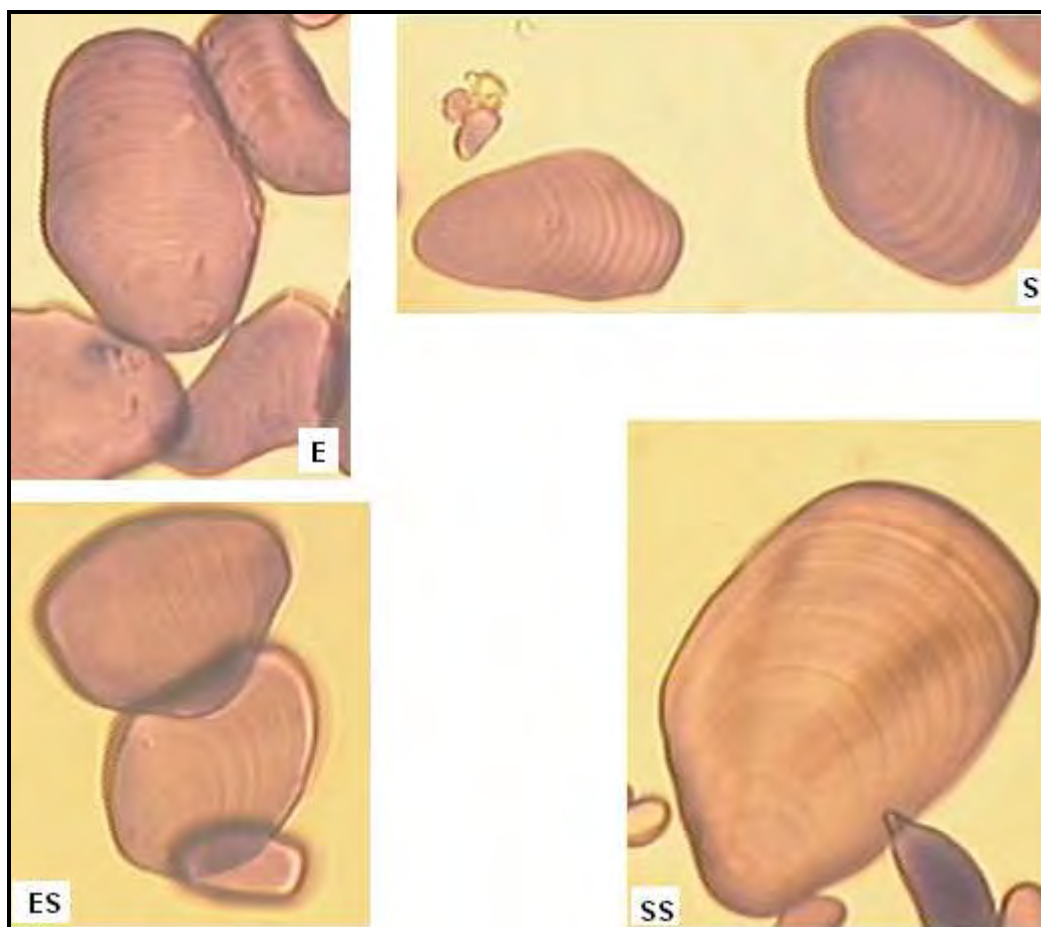
A baixa digestibilidade do amido e da farinha de banana verde ocorrem basicamente devido à alta resistência intrínseca e a encapsulação dos grânulos (ZHANG et al. 2005).

A morfologia dos grânulos de amido de banana verde encontrada por MEV estão em concordância com o levantamento realizado por Cordenunsi, Lajolo e Menezes (2006). O estudo foi conduzido com grânulos de amido de banana verde analisados por microscopia ótica e MEV e mostraram que existe uma grande variedade de formatos e tamanhos de grânulos do amido de banana verde. Os grânulos grandes são alongados e os pequenos, arredondados. Os grânulos menores provavelmente são os que estão em processo de formação, já que os frutos são colhidos no estágio verde, antes do início da degradação do amido, que ocorre durante o amadurecimento do fruto. O formato dos grânulos é muito semelhante ao da batata, porém, no geral são maiores.

5.8 MICROSCOPIA OPTICA

Os resultados de micrografia óptica dos grânulos de amido de banana verde seco em estufa (E), seco em *spray dryer* (S), sonificado seco em estufa (ES) e sonificado e seco em *spray dryer* (SS) encontram-se na Figura 41.

FIGURA 41 – MICROGRAFIA DOS GRÂNULOS DE AMIDO DE BANANA VERDE, OBTIDOS POR MICROSCOPIA ÓPTICA A UM AUMENTO DE 400X.



Os anéis de crescimento representam camadas concêntricas alternadas de índice de refração (alto/baixo), densidade, cristalinidade e resistência química ao ataque de enzimas capazes de degradar o amido (CORNEDUNSI, LAJOLO; MENEZES, 2006).

Ao microscópio óptico o grânulo de amido mostra ser constituído de uma massa homogênea, mas que apresenta estrutura particular. Os grânulos de diferentes origens botânicas diferem quanto ao formato, tamanho e simetria. O reconhecimento da origem botânica do amido, através de microscopia é importante porque possibilita a descoberta de fraudes em partidas de amido, ocasionadas por mistura indevida de diferentes produtos amiláceos.

Os grânulos de amido de banana verde apresentam tamanhos variados, como foi verificado anteriormente, pela MEV. Através da microscopia óptica, nos grânulos maiores, tornam-se bastante visíveis os anéis de crescimento, que no caso

da MEV (Figura 40) desaparecem pelo processo de recobrimento com ouro, característico da metodologia empregada.

Através desse método de observação não foi possível identificar diferenças no distanciamento entre os anéis de crescimento, independente do pré-tratamento ou da secagem. Os anéis de crescimento foram evidentes para todas as amostras, conforme se verifica na Figura 41. Não se percebe maior ou menor distância entre os anéis, no entanto, pode-se perceber que no pré-tratamento com ultra-som o tipo de secagem não afetou a distribuição dos anéis de crescimento, sem ocorrer alteração ou destruição.

5.9 MASSA MOLECULAR MÉDIA (M_w)

Quanto a massa molecular média, obteve-se maior valor para o amido sonificado seco em *spray* (SS), $1,36 \cdot 10^8$ g/mol, enquanto que amido seco em estufa (E) apresentou menor massa molecular que foi de $8,25 \cdot 10^7$ g/mol. O valor de massa molecular para o amido seco em *spray* (S) foi de $8,85 \cdot 10^7$ g/mol e para o amido sonificado seco em estufa (ES) foi encontrado o valor de $8,42 \cdot 10^7$ g/mol.

Segundo Mark (1999) a massa molecular média para amido de milho comum é de $1,45 \cdot 10^7$ g/mol, para o amido de milho ceroso (formado praticamente de 100 % de amilopectina) é de $2,18 \cdot 10^7$ g/mol e para o amido de milho com alto teor de amilose (70-75 %) a massa molecular é de $3,96 \cdot 10^6$ g/mol. Esses valores são menores que os encontrados para o amido de banana verde.

Os resultados indicaram ainda, que as massas moleculares dos amidos foram semelhantes, com exceção do amido sonificado e seco em *spray dryer* (SS), que apresentou maior massa molecular comparado aos demais.

O cálculo da massa molecular foi obtido através da equação de Mark Houwink-Sakurada que é em função da viscosidade intrínseca do produto (equação 25 Capítulo IV), verificou-se que a maior aglomeração do amido SS causou um aumento na viscosidade intrínseca aumentando a massa molecular. O resultado obtido para o amido SS indica que o aumento da viscosidade intrínseca foi em função da maior aglomeração, a qual foi confirmada pelo ensaio de MEV (Figura 40).

Com o objetivo de confirmar a formação de aglomerados, foi calculado o coeficiente de Huggins (k_H). Esse coeficiente é aceito como uma medida das

interações entre polímero e solvente. O cálculo do coeficiente de Huggins (k_H) é realizado através da regressão linear da curva viscosidade reduzida pela concentração, onde o coeficiente angular, é definido como a constante de Huggins, equação (30):

$$\eta_{red} = [\eta] + k_H [\eta]^2 \cdot C \quad (30)$$

Os resultados obtidos para o coeficiente de Huggins foram os seguintes: amido seco em estufa: 4,76; amido seco em *spray dryer*: 2,78; amido sonicado seco em estufa: 1,59 e amido sonicado seco em *spray dryer*: 0,56.

Segundo Brandup (1989), resultados experimentais indicam que quanto maior a afinidade entre polímero e solvente, menor o valor de k_H . Verificou-se que o amido seco em *spray dryer* apresentou o menor coeficiente de Huggins e de acordo com a teoria hidrodinâmica de Risem e Ullman (EIRICH; RISEMAN, 1949), o valor de k_H em torno de 0,6 indica molécula enovelada. Ainda, segundo Brandup (1989), geralmente partículas esféricas apresentam valores de $k_H > 1$, enquanto que agregados moleculares possuem valores menores que um $k_H < 1$, o que foi constatado no presente trabalho.

Segundo Patel, Patel e Suthar (2009) é relativamente comum a atomização (secagem em *spray dryer*) apresentar uma tendência à formação de aglomerados dos pós, ou deposição de partículas, umas sobre as outras.

No presente estudo, verificou-se que essa tendência à formação de aglomerados, em secagem por atomização, ocorreu somente com a concomitante aplicação de ultra-som e não através da secagem em *spray* exclusivamente.

Essa ocorrência pode ser explicada pelo estudo conduzido por Jambrak et al. (2010), que mostrou que com a aplicação de ultra-som os grânulos de amido tendem a se aglomerar.

5.10 DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DAS PARTÍCULAS

A distribuição do tamanho das partículas, realizada por análise granulométrica de difração por raio laser para as amostras de amido (E), (S), (ES) e (SS), encontram-se nas Figuras de 42 a 45.

FIGURA 42 – DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULAS PARA O AMIDO SECO EM ESTUFA (E).

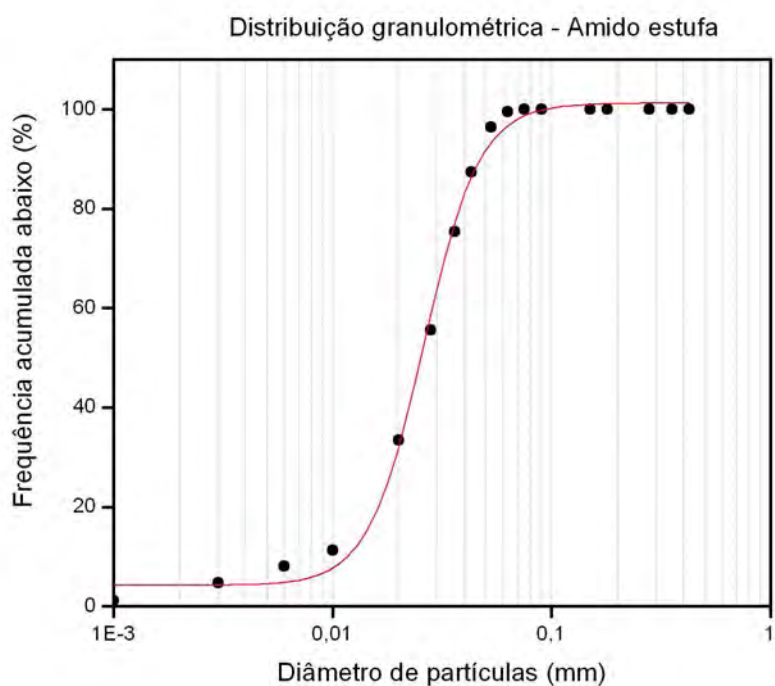


FIGURA 43 – DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULAS PARA O AMIDO SECO EM *SPRAY DRYER* (S).

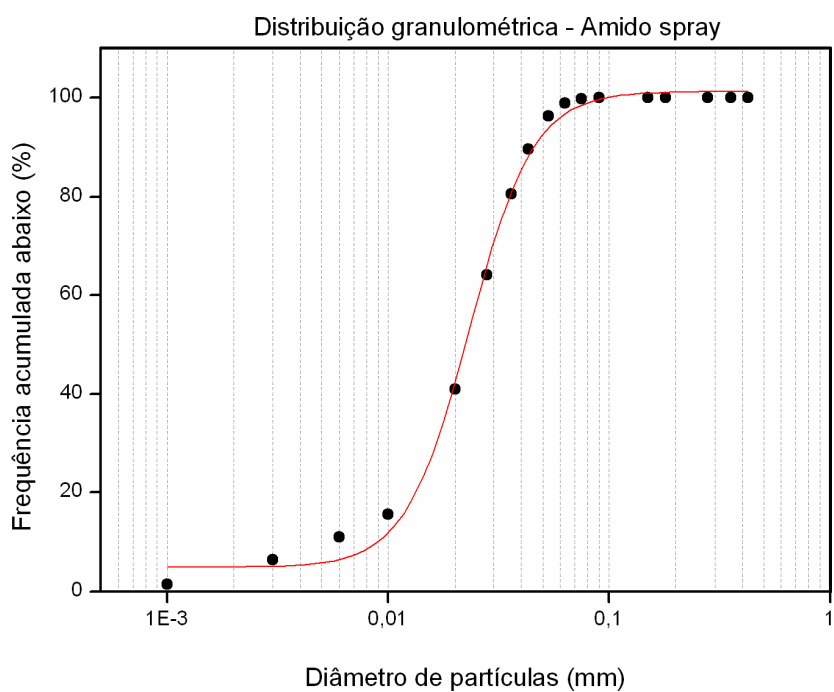


FIGURA 44 – DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULAS PARA O AMIDO SONICADO E SECO EM ESTUFA (ES).

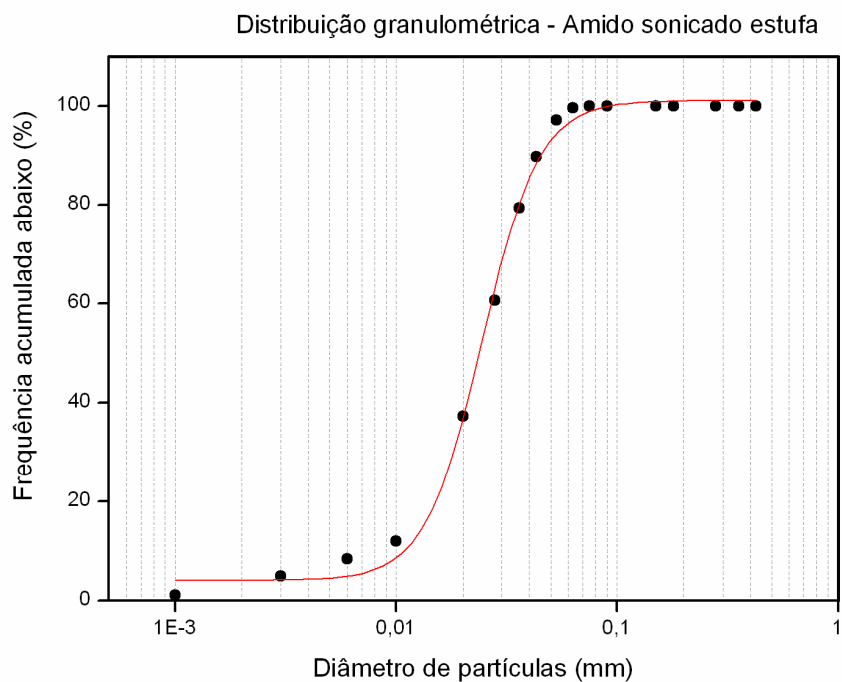
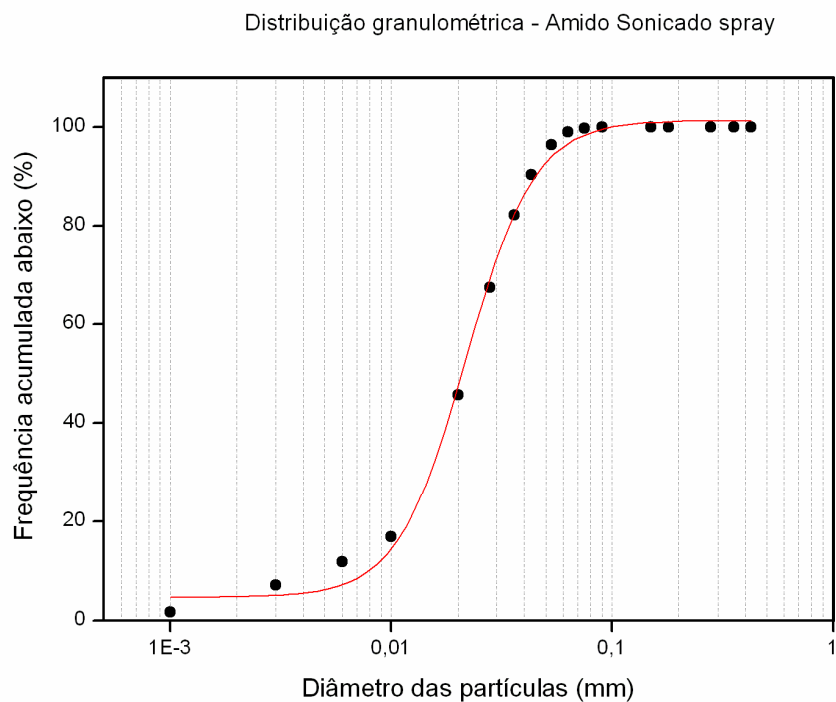


FIGURA 45 – DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULAS PARA O AMIDO SONICADO E SECO EM *SPRAY DRYER* (SS).



Na Tabela 19, pôde-se verificar os valores da distribuição dos diâmetros das partículas conforme o percentual de retenção e também o valor absoluto do diâmetro médio das mesmas.

TABELA 19 – DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DAS PARTÍCULAS E DIÂMETRO MÉDIO DAS AMOSTRAS DE AMIDO DE BANANA VERDE

Amidos	Diâmetro (μm) 10%	Diâmetro (μm) 50%	Diâmetro (μm) 90%	Diâmetro médio (μm)
Estufa (E)	8,57	25,92	45,10	26,62
<i>Spray dryer</i> (S)	5,21	22,89	43,39	24,34
Sonicado estufa (ES)	8,15	24,21	43,17	25,24
Sonicado <i>spray</i> (SS)	4,59	21,38	42,65	23,28

Verificou-se que as partículas de amidos que passaram por secagem em *spray dryer* apresentaram menor diâmetro médio comparado aos demais. A sonicação também reduziu moderadamente o tamanho, conforme é mostrado na Tabela 19, em que verificou-se menor diâmetro médio para o amido sonicado seco em *spray dryer*.

Os resultados de microscopia eletrônica de varredura e a análise da massa molecular mostraram que o amido sonicado e seco em *spray dryer* formou aglomerados o que contribuiu para aumento da massa molecular, no entanto, na análise do tamanho absoluto das partículas, averiguou-se que a metodologia de análise (alta quantidade de água, dispersão/desagregação das partículas em banho ultra-sônico, bombeamento e difração a laser) auxiliou na separação das partículas e o tamanho médio das mesmas foi menor que para o restante das amostras. Zucchini (2003), analisando diferentes técnicas de separação de tamanho de partículas, também verificou a influência da técnica de difração a laser na separação dos grânulos em produtos em pó.

Segundo Cereda (2001), o tamanho e forma dos grânulos de amido são característicos da planta de origem e a maioria dos trabalhos constantes na literatura cita apenas o diâmetro maior e menor para caracterizar o amido, conforme mostra a Tabela 20, e não a distribuição do tamanho das partículas, conforme foi realizado no presente trabalho.

TABELA 20 – VARIAÇÃO DA FORMA E TAMANHO DE GRÂNULOS DE AMIDO

NOME BOTÂNICO	FORMA	DIÂMETRO (μm)	
		MAIOR	MENOR
<i>Amilo maiz</i>	Elipsóide	8	6
<i>Manihot esculenta</i>	Esférica - hemisférica	12	11
<i>Milho ceroso</i>	Poliédrica	12	12
<i>Musa paradisiaca</i>	Elipsóide	20	12
<i>Sorghun vulgare</i>	Poliédrica	15	14

Fonte: CEREDA (2001).

Pela Tabela 20, verifica-se que os autores encontraram para a banana verde, valores de diâmetro médio entre 12 e 20 μm . No presente trabalho os valores foram de 23,28 e 26,62 μm .

Já Cordenunsi, Lajolo e Menezes (2006), utilizando MEV e microscopia de força atômica, averiguaram que para o amido de banana cerca de 45 % dos grânulos apresentaram tamanho entre 110 e 300 μm , 30 % entre 70 e 100 μm e 15 % menores que 70 μm . Os autores não trabalharam com o amido da banana em estágio totalmente verde e comentam que a pequena quantidade de grânulos menores encontrada, estavam em processo de formação, já que os frutos foram colhidos antes do começo da degradação do amido, que ocorre durante o amadurecimento do fruto.

5.11 ANÁLISES TÉRMICAS

5.11.1 Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA)

A Tabela 21 fornece dados referentes ao comportamento do amido de banana verde seco em estufa (E), *spray dryer* (S) e com pré-tratamento com ultra-som (ES e SS), durante o aumento gradativo de temperatura.

TABELA 21 – AVALIAÇÕES DAS CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DOS AMIDOS DE BANANA VERDE

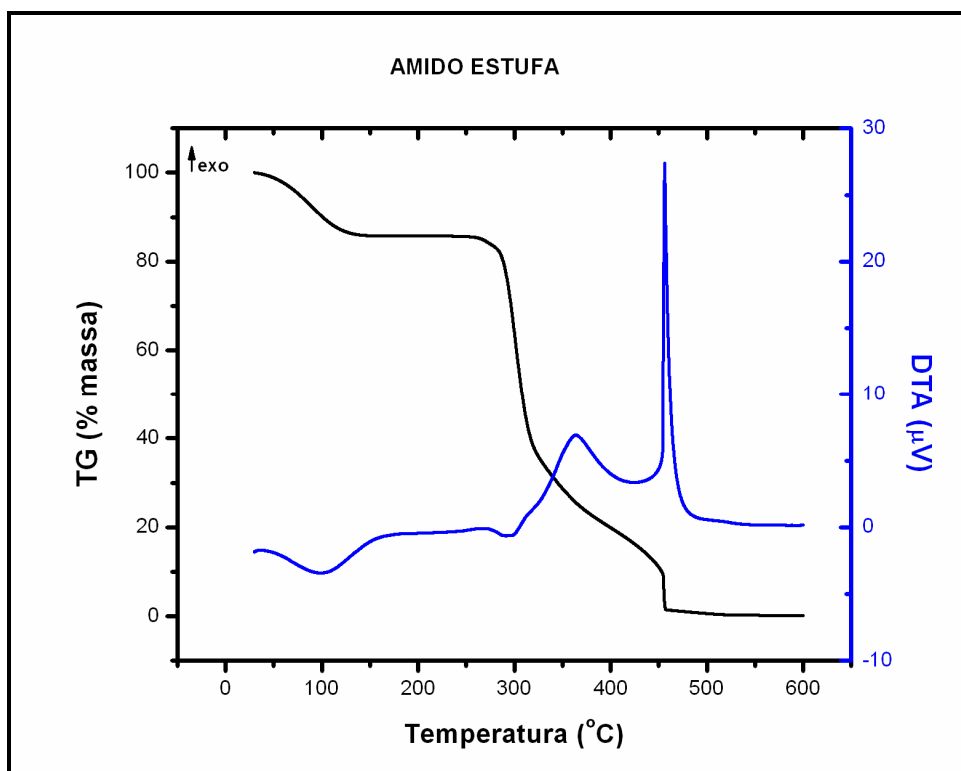
AMIDO	Umidade (%)	Perda Total de Massa (%)	Temperatura inicial -On-set (°C)	Pico DTG (°C)
Amido Estufa (E)	13,64	99,81	282,16	300,17
Amido <i>Spray</i> (S)	13,19	99,76	266,17	303,18
Amido sonicado estufa (ES)	13,89	99,77	275,17	301,33
Amido sonicado <i>spray</i> (SS)	12,85	99,79	265,17	302,34

DTG – Termogravimetria Derivada, obtida pelo cálculo da derivada da curva de TG.

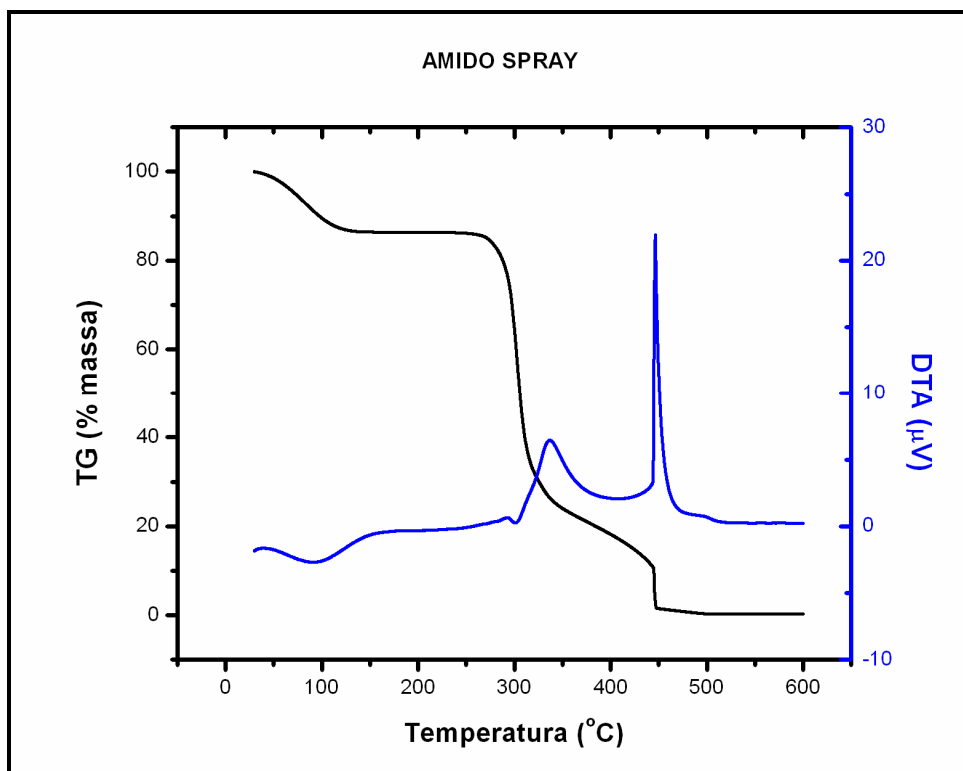
De acordo com Agarwall e Dollimore (1998), o tratamento térmico em amidos normalmente leva à sua despolimerização quando a temperatura aplicada excede os 300 °C. O amido passa por uma série de alterações irreversíveis: num primeiro momento a alteração estrutural leva o polímero à formação de pirodextrinas. Em temperaturas mais elevadas ainda, a despolimerização das macromoléculas levam à formação de levoglucosana, furfural, produtos de baixa massa molecular e voláteis, enfim, produtos carbonáceos (cinzas).

Figuras 46 a 49 ilustram as perdas de massa dos amidos de banana verde, seco em estufa (Figura 46), seco em *spray dryer* (Figura 47), com pré-tratamento com ultra-som e seco em estufa (Figura 48) e com pré-tratamento e seco em *spray dryer* (Figura 49). Ilustram ainda, as sucessivas observações da hidrólise, bem como as variações nas capacidades caloríficas (μV) e as mudanças de fase registradas nas formas de picos endotérmicos e exotérmicos (Análise Térmica Diferencial - DTA).

FIGURA 46 – COMPORTAMENTO TÉRMICO DO AMIDO SECO EM ESTUFA (E)

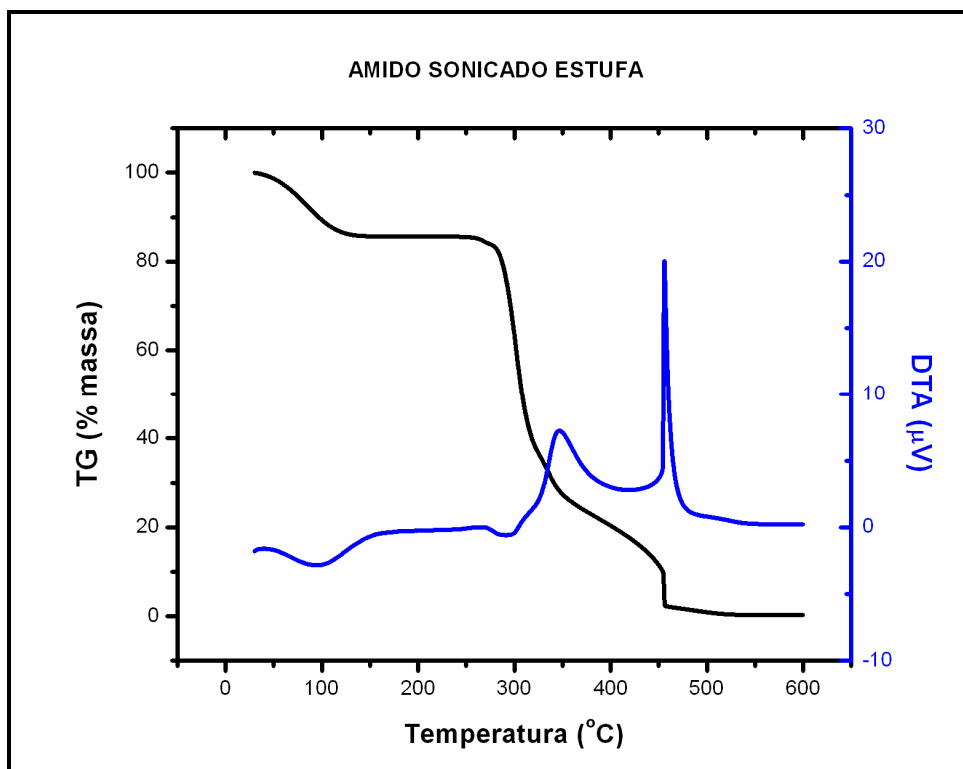


Conforme mostra a Figura 46, para o amido seco em estufa (E) a primeira perda de massa (13,64 %) ocorreu de 30 a 130 °C, mostrada pela curva TG e por um pico descendente endotérmico (desidratação) pela curva DTA. Uma vez desidratados os compostos ficaram estáveis até 282 °C. A segunda perda de massa dos compostos anidros ocorreu de 282 a 456 °C, correspondentes a picos endotérmicos de 300,17 °C e exotérmicos de 363,67 °C que são atribuídos a decomposição térmica que ocorre inicialmente sem processo oxidativo. A última perda de massa (9,42 %) ocorreu entre 456 a 598 °C, registrada por um pico exotérmico (DTA). O restante (0,19 %) é resultado de materiais que não conseguiram volatilizar na temperatura final de análise (600 °C), tais como as cinzas.

FIGURA 47 – COMPORTAMENTO TÉRMICO DO AMIDO SECO EM *SPRAY DRYER* (S)

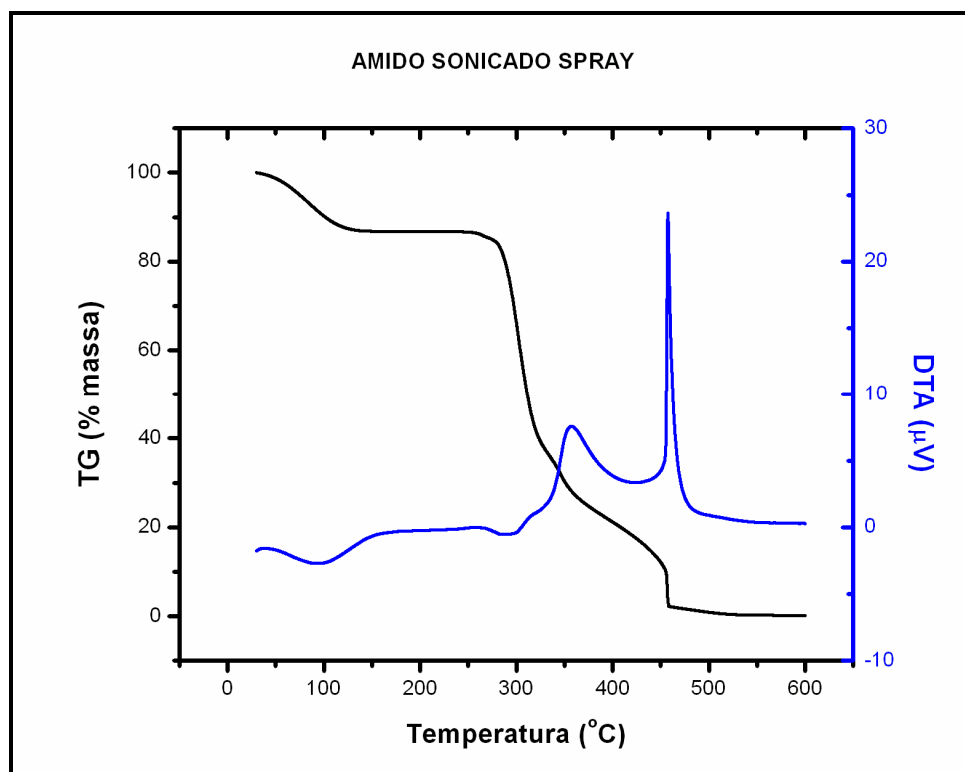
Conforme pode ser verificado na Figura 47, para o amido (S) a primeira perda de massa (13,19 %) ocorreu entre 30 e 127 °C mostrada pela curva TG e por um pico descendente endotérmico (desidratação) pela curva DTA. Uma vez desidratados os compostos ficaram estáveis até 266 °C. A segunda perda de massa dos compostos anidros ocorreu entre 266 e 446 °C, correspondentes a picos endotérmicos de 303,18 °C e exotérmicos de 336,83 °C que são atribuídos a decomposição térmica que ocorre inicialmente sem processo oxidativo. A última perda de massa (11,34 %) ocorreu entre 446 e 599 °C. O restante (0,24 %) é resultado de materiais que não conseguiram volatilizar na temperatura final de análise (600 °C), tais como as cinzas.

FIGURA 48 – COMPORTAMENTO TÉRMICO DO AMIDO COM PRÉ-TRATAMENTO COM ULTRASOM E SECO EM ESTUFA (ES)



Para o amido (ES) a primeira perda de massa (13,89 %) ocorreu entre 30 e 128 °C mostrada pela curva TG e por um pico descendente endotérmico (desidratação) pela curva DTA. Uma vez desidratados os compostos ficaram estáveis até 275 °C. A segunda perda de massa dos compostos anidros ocorreu entre 275 e 456 °C, correspondentes a picos endotérmicos de 301,33 °C e exotérmicos de 347 °C que são atribuídos a decomposição térmica que ocorre inicialmente sem processo oxidativo. A última perda de massa (10,50 %). ocorreu entre 456 e 599 °C. O restante (0,23 %) é resultado de materiais que não conseguiram volatilizar na temperatura final de análise (600 °C) , tais como as cinzas.

FIGURA 49 – COMPORTAMENTO TÉRMICO DO AMIDO COM PRÉ-TRATAMENTO COM ULTRASOM E SECO EM *SPRAY DRYER* (SS).



Para o amido (SS) a primeira perda de massa (12,85 %) ocorreu na faixa de 30 e 130 °C, mostrada pela curva TG e por um pico descendente endotérmico (desidratação) pela curva DTA. Uma vez desidratados os compostos ficaram estáveis até 265 °C. A segunda perda de massa dos compostos anidros ocorreu entre 265 a 457 °C, correspondentes a picos endotérmicos de 302,44 °C e exotérmicos de 357,33 °C que são atribuídos a decomposição térmica que ocorre inicialmente sem processo oxidativo. A última perda de massa (10,02 %) ocorreu entre 457 e 599 °C. O restante (0,21 %) é resultado de materiais que não conseguiram volatilizar na temperatura final de análise (600 °C), tais como as cinzas.

De acordo com Aggarwall e Dollimore (1998) as fontes de amido possuem resistência térmica até aproximadamente 300 °C, e essa observação foi confirmada no presente estudo, conforme pico DTG mostrado na Tabela 21.

Esse estudo permite avaliar com acurácia a umidade das amostras, o que pode ser percebido na Tabela 21. A perda de umidade e a subsequente perda de massa das amostras foram similares para as amostras de amido, isso ocorre porque

todas as amostras são de mesma fonte botânica. Maiores diferença podem ser observadas pelas curvas exotérmicas de DTA.

Lacerda (2006) estudando as curvas termogravimétricas do amido de mandioca encontrou uma perda de massa de 97,33 %, temperatura inicial (*on-set*) de 300,55 °C e um pico DTG de 317,65 °C. O mesmo autor encontrou para o amido de milho perda de massa de 96,40 %, temperatura inicial de 297,10 °C e um pico DTG de 312,26 °C. Os resultados encontrados para o amido de milho foram semelhantes aos encontrados no presente trabalho para a banana verde.

Nesse estudo também pode ser observado que o amido sem pré-tratamento e com secagem em estufa (E) apresentou maior temperatura inicial de degradação 282,16 °C, que os outros: (S) (266,17 °C), (ES) (275,17 °C) e (SS) (265,17 °C). O pré-tratamento com ultra-som e a secagem com *spray dryer*, causaram mudanças estruturais nos grânulos de amido, promovendo uma maior área de ação do calor, facilitando a degradação térmica. O mesmo comportamento foi observado por Aggarwall e Dollimore (1998), comparando amido nativo e submetido à hidrólise enzimática.

5.11.2 Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC

As temperaturas de gelatinização, obtidas das curvas de DSC, são definidas como as temperaturas de pico (T_p), e a quantidade de energia requerida para essa transição é a entalpia de gelatinização (ΔH). As curvas típicas são mostradas nas Figuras 50 a 53, que representam um único pico de transição endotérmico, que indica o início da gelatinização do amido e a intensidade da curva representa a entalpia de gelatinização. A Tabela 22 contém os valores obtidos para temperatura inicial de gelatinização (*on-set* – T_i), temperatura de gelatinização (temperatura de pico – T_p), temperatura de complexação (temperatura final – T_f) e entalpia de gelatinização (ΔH).

FIGURA 50 – CURVA DE DSC PARA O AMIDO SECO EM ESTUFA (E)

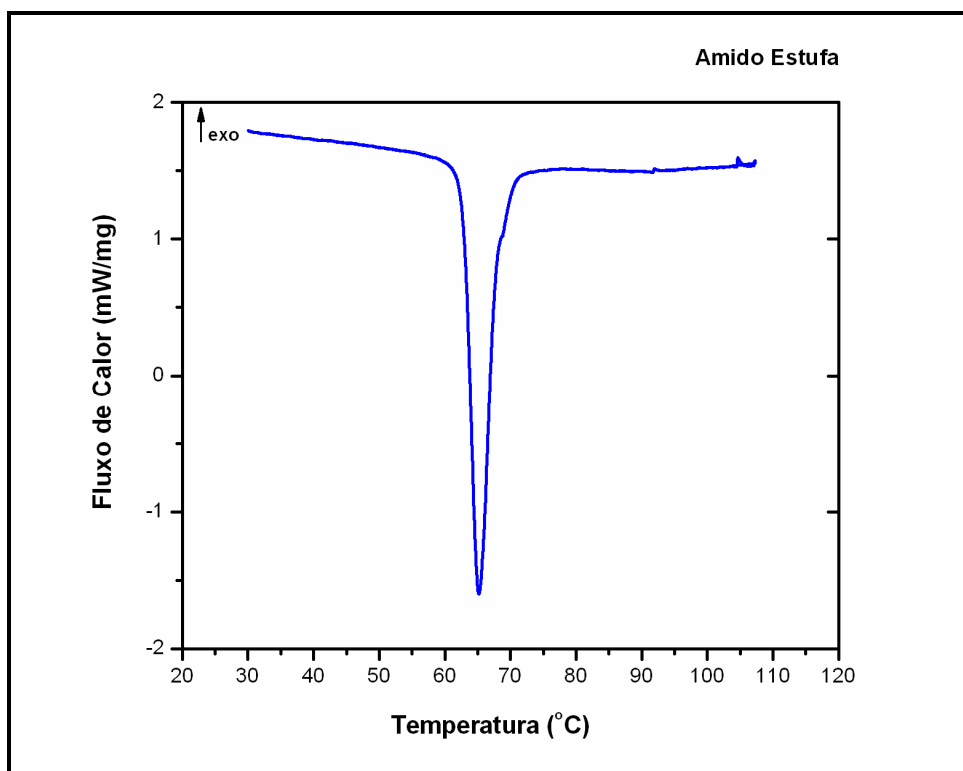
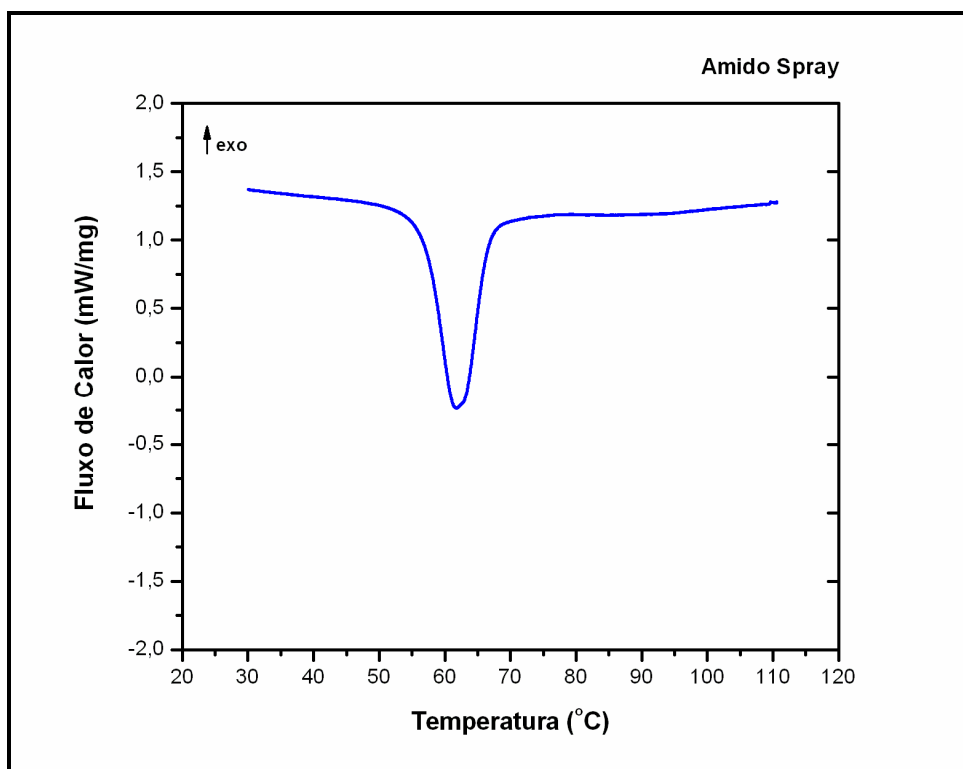
FIGURA 51 – CURVA DE DSC PARA O AMIDO SECO EM *SPRAY DRYER* (S)

FIGURA 52 – CURVA DE DSC PARA O AMIDO COM PRÉ-TRATAMENTO COM ULTRA-SOM E SECO EM ESTUFA (ES)

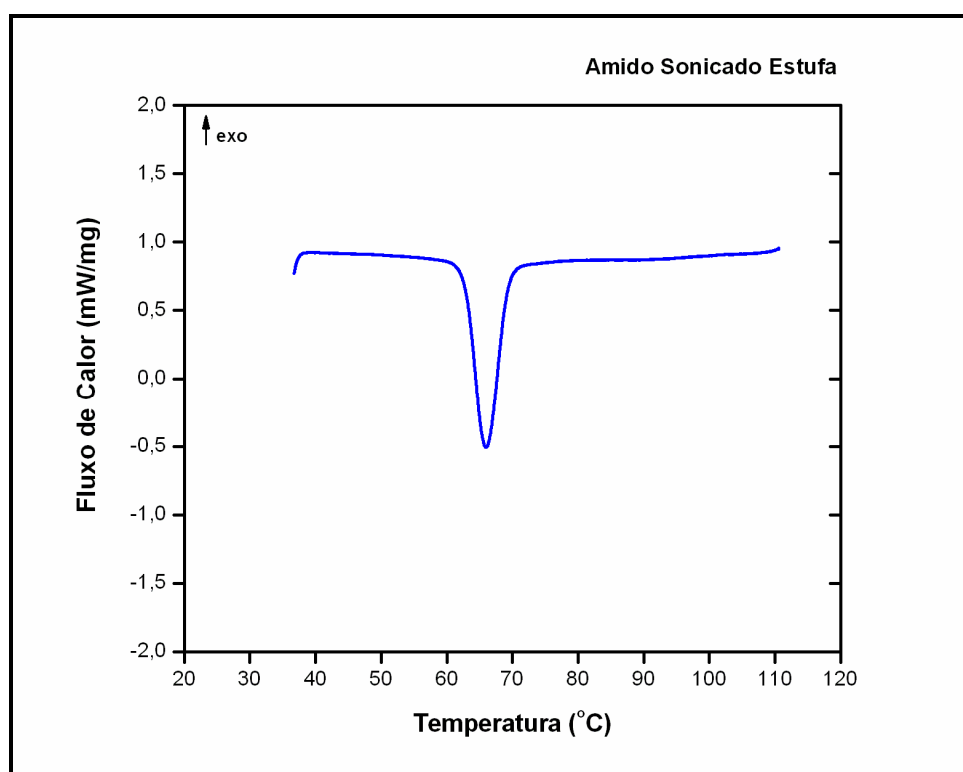


FIGURA 53 – CURVA DE DSC PARA O AMIDO COM PRÉ-TRATAMENTO COM ULTRA-SOM E SECO EM *SPRAY DRYER* (SS)

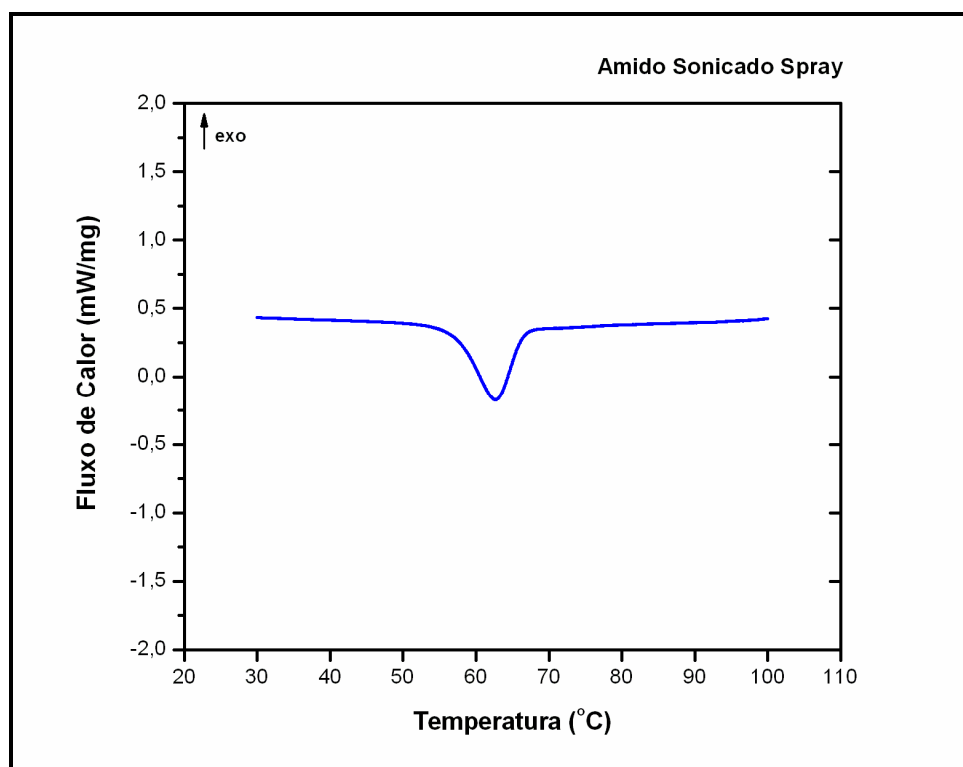


TABELA 22 – CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC) PARA O AMIDO DE BANANA VERDE.

AMIDO	Temperatura inicial – on set (Ti) (°C)	Temperatura de pico (Tp) (°C)	Temperatura final (Tf) (°C)	ΔH (J/g)
Amido estufa (E)	62,75 ^a ± 0,20	65,16 ^a ± 0,87	71,29 ^a ± 1,01	16,70 ^a ± 0,27
Amido <i>spray</i> (S)	56,84 ^b ± 0,45	61,79 ^b ± 0,03	66,85 ^b ± 0,29	13,02 ^b ± 0,77
Amido sonicado estufa (ES)	62,73 ^a ± 0,22	65,96 ^a ± 0,41	69,40 ^a ± 0,11	12,96 ^b ± 1,53
Amido sonicado <i>spray</i> (SS)	57,13 ^b ± 0,19	62,60 ^b ± 0,80	66,53 ^b ± 0,65	11,20 ^b ± 0,12

Os amidos secos em *spray dryer* (S e SS) apresentaram menor temperatura de gelatinização em todas as etapas: temperatura inicial de gelatinização (Ti) de 56,84 °C e 57,13 °C, temperatura de pico (Tp) de 61,79 e 62,60 °C e temperatura final (Tf) de 66,85 e 66,53 °C, respectivamente (Tabela 22).

Os amidos secos em estufa (E) e com pré-tratamento com ultra-som (ES) apresentaram, respectivamente: temperatura inicial de gelatinização (Ti) de 62,75 °C e 62,73 °C, temperatura de pico (Tp) de 65,16 e 65,96 °C e temperatura final (Tf) de 71,29 e 69,40 °C (Tabela 22).

No entanto, o amido seco em estufa (E) precisou de maior quantidade de energia (entalpia de gelatinização - ΔH) para a ocorrência da gelatinização (16,70 J/g) que os outros, inclusive em relação ao amido sonicado seco em estufa (ES) (12,96 J/g). Os amidos secos em *spray* (S) e sonicado seco em *spray* (SS) precisaram de menor quantidade energia para gelatinizar (13,02 e 11,20 J/g), respectivamente.

Essa variação na entalpia de gelatinização pode ser explicada pela redução das forças de ligação da dupla hélice, causada pela aplicação de ultra-som, que são responsáveis pela cristalinidade da amilopectina, o que resulta em diferentes alinhamentos das pontes de hidrogênio dentro das moléculas de amido (JAMBRAK et al. 2010).

A temperatura e a entalpia de gelatinização para o amido de banana verde foram influenciadas pelo tipo de secagem e pela aplicação de ultra-som. Um pico com uma menor faixa de temperatura indica menor heterogeneidade nos cristais de amilopectina (PAREDEZ-LOPEZ, BELLO-PÉREZ ; LÓPEZ, 1994).

A temperatura de gelatinização foi reportada em 67–70 °C (KAYISU; WOOD, 1981) e 69,5 °C (WALISZEWSKI et al. 2003) pra amido de banana da variedade *Valery* e na faixa de 70,1–74,6 °C para a variedade *Cavendish* (LING et al.1982).

Para as variedades “Macho” e “Criollo”, foram encontradas as temperaturas de gelatinização de 77 e 74 °C por Bello-Pérez et al. (2000), respectivamente. Lii et al. (1982) encontraram para amido de banana verde estágio 1 de maturação as temperaturas de 75, 77,5 e 80 °C para T_i , T_p e T_f , respectivamente.

Esse valores são de alguma maneira diferentes que os valores reportados por Waliszewski et al. (2003) em que os amidos tratados com grupos hidroxipropil e fosfatos mostraram um decréscimo na temperatura inicial de gelatinização e todos os amidos quimicamente modificados mostraram aumento na entalpia de gelatinização.

A entalpia de gelatinização para as variedades “Macho” encontrada por Bello-Pérez et al. (2000) e Núñez-Santiago et al. (2004) foi de 14,0 e 16,8 J/g respectivamente.

Para Tribess et al. (2009) a temperatura de gelatinização variou conforme as condições de secagem (67,95 a 68,63 °C). A entalpia de gelatinização não foi influenciada pela velocidade do ar e variou de 9,04 a 11,63 J/g.

5.12 COMPORTAMENTO REOLÓGICO NÃO-OSCILATÓRIO (CURVAS DE FLUXO)

As curvas de fluxo dos géis de amido nas temperaturas de 25°C e 60°C estão plotadas nas Figuras 54 e 55, respectivamente. Os pontos marcados representam os valores médios dos dados experimentais (reogramas) e as linhas contínuas são os resultados dos ajustes obtidos pelo modelo de Herschel-Bulkley.

Não foi observada diferença entre as curvas crescentes (taxa de cisalhamento de 0 – 300s⁻¹) e decrescentes (taxa de cisalhamento de 300 – 0s⁻¹), sendo considerados então os valores das médias.

FIGURA 54 – CURVAS DE FLUXO PARA OS AMIDOS DE BANANA VERDE AJUSTADAS PELO MODELO DE HERSCHEL-BULKLEY NA TEMPERATURA DE 25°C, NA CONCENTRAÇÃO DE 5%.

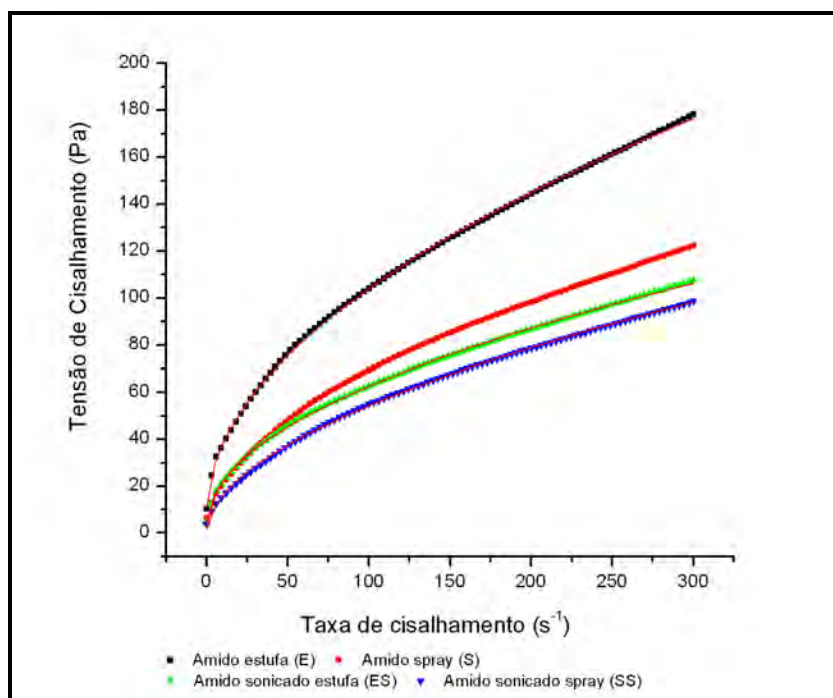
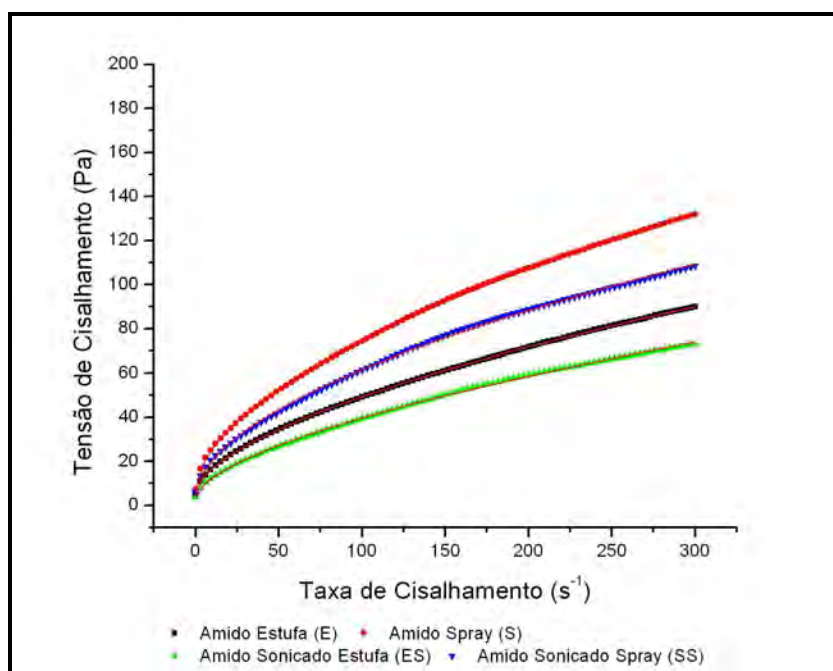


FIGURA 55 – CURVAS DE FLUXO PARA OS AMIDOS DE BANANA VERDE AJUSTADAS PELO MODELO DE HERSCHEL-BULKLEY NA TEMPERATURA DE 60°C, NA CONCENTRAÇÃO DE 5%.



Pelas Figuras 54 e 55 (curvas de escoamento) observou-se a não proporcionalidade entre tensão e taxa de cisalhamento. De acordo com Ibarz e

Barbosa-Canóvas (1996), esta característica é típica de um comportamento não-Newtoniano. Também foi verificado que o comportamento reológico dos amidos foi afetado pela temperatura, como já foi observado anteriormente por Guerrero e Alzamora (1997) e Haminiuk et al. (2007a e 2009) estudando escoamento de purês e polpas de frutas.

Os modelos utilizados para descrever o comportamento reológico dos amidos (Herschel-Bulkley, Cross e Lei da Potência) apresentaram bons ajustes aos dados experimentais. O modelo Lei da Potência é um modelo simples e de ampla aplicação tecnológica, já o modelo de Herschel-Bulkley vem sendo bastante utilizado para representar o comportamento de formulações de alimentos por conter o parâmetro da tensão inicial, que apresenta elevada importância em aplicações industriais (BRANCO; GASPARETTO, 2003).

No entanto, foi verificado que os parâmetros estatísticos como coeficiente de correlação (R^2), apresentou-se entre 0,980 a 0,990 para os três modelos e que o qui-quadrado (χ^2) apresentou baixos valores, indicando bom ajuste. Apesar disso, a discussão sobre os parâmetros reológicos tensão inicial (τ_0), coeficiente consistência (K) e índice de comportamento do fluido (n), foi limitada ao modelo de Herschel-Bulkley, pois comparativamente foi o que apresentou maior R^2 , menor χ^2 , além de menor SQR, (soma do quadrado dos resíduos), além disso, nesse modelo considera-se a tensão inicial.

Os dados reológicos ajustados com o modelo de Herschel-Bulkley a 25°C e a 60°C encontram-se nas Tabelas 23 e 24.

TABELA 23 – PARÂMETROS REOLÓGICOS AJUSTADOS PELO MODELO DE HERSCHEL-BULKLEY PARA O AMIDO DE BANANA VERDE SECO EM ESTUFA, *SPRAY DRYER*, COM E SEM PRÉ-TRATAMENTO COM ULTRA-SOM, NA TEMPERATURA DE 25°C

Amido banana verde (tratamento/secagem)	Tensão inicial τ_0 (Pa)	Coefficiente de consistência K (Pa.s ⁿ)	Índice de comportamento n (adimensional)	SQR	R ²	χ^2
Estufa (E)	10,19 ^a ± 1,46	8,86 ^a ± 0,56	0,524 ^{ab} ± 0,01	0,829	0,992	0,761
<i>Spray dryer</i> (S)	3,04 ^{bc} ± 1,10	5,56 ^b ± 0,16	0,530 ^{ab} ± 0,01	0,593	0,992	0,422
Sonicado – estufa (ES)	3,92 ^b ± 0,47	5,51 ^b ± 0,15	0,506 ^b ± 0,01	0,552	0,993	0,274
Sonicado – <i>Spray dryer</i> (SS)	1,33 ^c ± 0,03	4,25 ^c ± 0,23	0,549 ^a ± 0,01	0,495	0,992	0,268

Médias ± desvio padrão seguidas da mesma letra em cada coluna, são significativamente iguais pelo teste de Tukey. SQR – soma do quadrado dos resíduos, R² – coeficiente de correlação, χ^2 – qui-quadrado.

TABELA 24 – PARÂMETROS REOLÓGICOS AJUSTADOS PELO MODELO DE HERSCHEL-BULKLEY PARA O AMIDO DE BANANA VERDE SECO EM ESTUFA, *SPRAY DRYER*, COM E SEM PRÉ-TRATAMENTO COM ULTRA-SOM, NA TEMPERATURA DE 60°C.

Amido banana verde (tratamento/secagem)	Tensão inicial τ_0 (Pa)	Coefficiente de consistência K (Pa.s ⁿ)	Índice de comportamento n (adimensional)	SQR	R ²	χ^2
Estufa (E)	5,46 ^{ab} ± 0,64	2,82 ^b ± 0,49	0,598 ^a ± 0,03	0,207	0,992	0,080
<i>Spray drier</i> (S)	6,54 ^a ± 0,31	5,19 ^a ± 0,19	0,563 ^b ± 0,01	0,496	0,992	0,341
Sonicado – estufa (ES)	3,21 ^c ± 0,24	2,28 ^b ± 0,25	0,603 ^a ± 0,02	0,401	0,992	0,390
Sonicado – <i>Spray drier</i> (SS)	4,35 ^{bc} ± 0,53	4,53 ^a ± 0,39	0,551 ^b ± 0,01	0,651	0,991	0,729

Médias ± desvio padrão seguidas da mesma letra em cada coluna, são significativamente iguais pelo teste de Tukey. SQR – soma do quadrado dos resíduos, R² – coeficiente de correlação, χ^2 – qui-quadrado.

Analisando as Tabelas 23 e 24, pôde-se verificar que todos os géis de amido exibiram comportamento não-Newtoniano pseudoplástico, devido aos valores do índice de comportamento (n) terem sido menores que um ($n < 1$) para ambas as temperaturas. Nesse estudo, os valores de n variaram de 0,503 a 0,603, para as duas temperaturas, o que confirma a pseudoplasticidade dos sistemas. O mesmo comportamento foi encontrado por Núñez-Santiago, Bélló-Perez e Tecante (2004),

avaliando o comportamento reológico estacionário de sistemas de amido de banana verde a 60 °C.

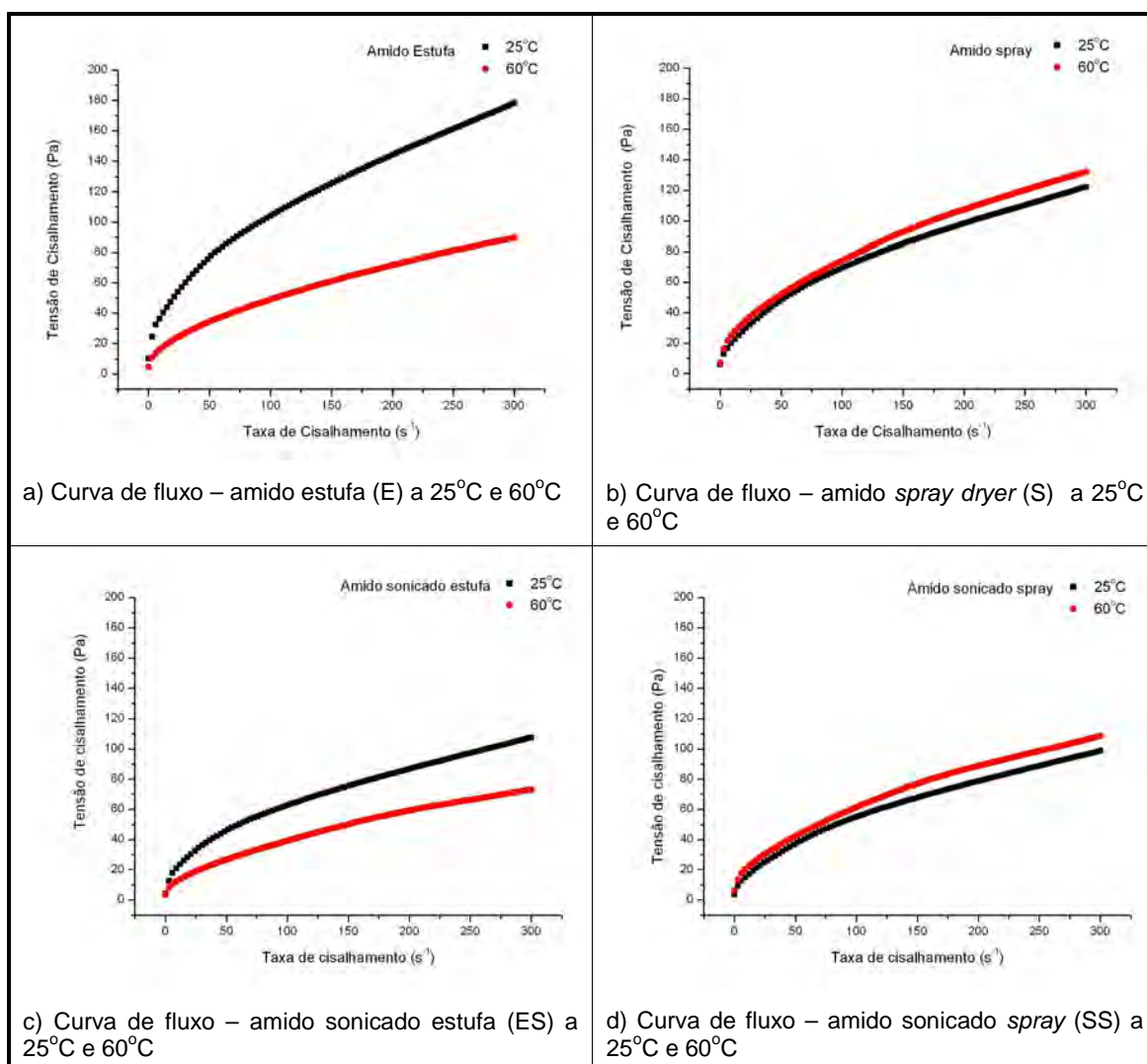
Avaliando os dados a 25 °C (Tabela 23) verificou-se que a tensão inicial (τ_0) foi maior para os amidos secos em estufa (E e ES) quando comparados aos amidos secos em *spray dryer* (S e SS). O pré-tratamento com ultra-som reduziu significativamente a tensão inicial das amostras, tanto para os amidos secos em estufa como para os secos em *spray dryer*. Avaliando os dados na Tabela 23 para tensão inicial constatou-se que a sonicação reduziu em 61,53 % a tensão inicial para o amido seco em estufa e em 56,25 % para o amido seco em *spray dryer*.

Já em 60°C houve um comportamento diferenciado da tensão inicial para os amidos secos em *spray dryer*, porquanto tiveram seus valores aumentados a 60°C em comparação com a temperatura de 25°C. Uma melhor visualização dos comportamentos dos amidos nas diferentes temperaturas é mostrado na Figura 56.

Geralmente, uma diminuição da tensão inicial ocorre com o aumento da temperatura, este comportamento pode ser observado durante o processamento de alimentos em altas temperaturas quando a estrutura do alimento torna-se fraca (com conseqüente redução nos valores de tensão inicial) (HAMINIUK, 2007b). Nesse estudo, esse comportamento foi verificado para o amido seco em estufa (E) e para o amido seco em estufa com pré-tratamento com ultra-som (ES).

A tensão inicial é um importante parâmetro de controle de qualidade para processos industriais, particularmente para comparar as características gerais de produtos feitos em diferentes linhas de produção (AHMED, 2004).

FIGURA 56 – CURVAS DE FLUXO PARA O AMIDO DE BANANA VERDE SECO EM ESTUFA, *SPRAY DRYER*, COM E SEM PRÉ-TRATAMENTO COM ULTRA-SOM NAS TEMPERATURAS DE 25°C E 60°C.



O coeficiente de consistência (K) que é uma indicação de quão viscosa é a amostra, na temperatura de 25 °C, foi significativamente maior ($p < 0,05$) maior para o amido E, comparado aos demais. O pré-tratamento com ultra-som reduziu o coeficiente de consistência das amostras, em ambas as temperaturas (25 e 60 °C), como é mostrado nas Tabelas 23 e 24. O coeficiente de consistência do amido ES foi 37,81% menor que do amido E e do amido SS foi 23,56% menor que do amido S.

Esses resultados estão em acordo com os obtidos por Jambrak et al. (2010) que encontrou um decréscimo significativo no coeficiente de consistência para géis de amido de milho tratados com ultra-som.

O coeficiente de consistência diminuiu com o aumento da temperatura para todas as amostras, com exceção do amido SS. De acordo com Krokida, Maroulis e

Ravacos (2001), o tratamento térmico causa grande redução no coeficiente de consistência de um fluido não-Newtoniano.

Núñez-Santiago, Bello-Pérez e Tecante (2004) compararam dados de reologia estacionária a 60 °C de amido de banana verde com amido de milho, sendo as curvas ajustadas pelo modelo de Cross. Os resultados mostraram comportamento não-Newtoniano pseudoplástico, sendo que as pastas de amido de milho se mostraram mais viscosas que as pastas de amido de banana verde nas concentrações estudadas (3, 4, 5 e 6 %).

5.12.1 Viscosidade Aparente

A viscosidade aparente foi calculada de acordo com os parâmetros reológicos do modelo de Herschel-Bulkley: tensão inicial (τ_0), índice de comportamento do fluido (n) e o coeficiente de consistência (K). O cálculo da viscosidade foi realizado utilizando-se o software Origin 7.0 (OriginLab Corporation, MA, USA).

As Figuras 57 e 58 apresentam a viscosidade aparente versus taxa de cisalhamento, a qual foi calculada a partir do ajuste dos reogramas ao modelo de Herschel-Bulkley para todos os amidos a 25 °C e a 60 °C.

FIGURA 57 – VISCOSIDADE APARENTE DO AMIDO DE BANANA VERDE SECO EM ESTUFA, *SPRAY DRYER*, COM E SEM PRÉ-TRATAMENTO COM ULTRA-SOM, CALCULADA PELO MODELO DE HERSCHEL-BULKLEY PARA OS AMIDOS A 25°C.

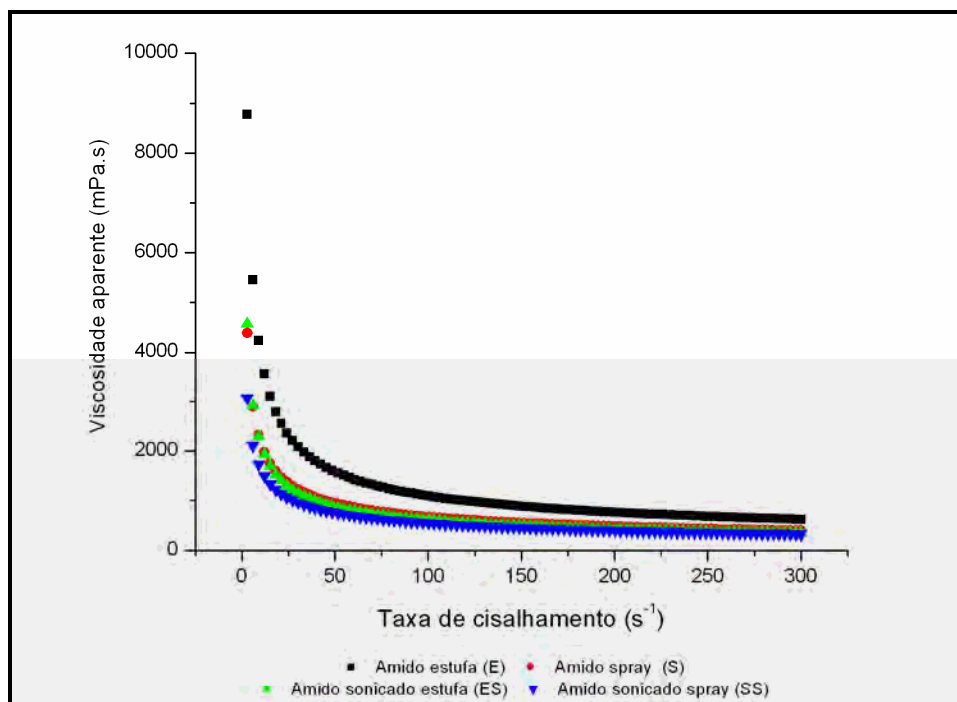
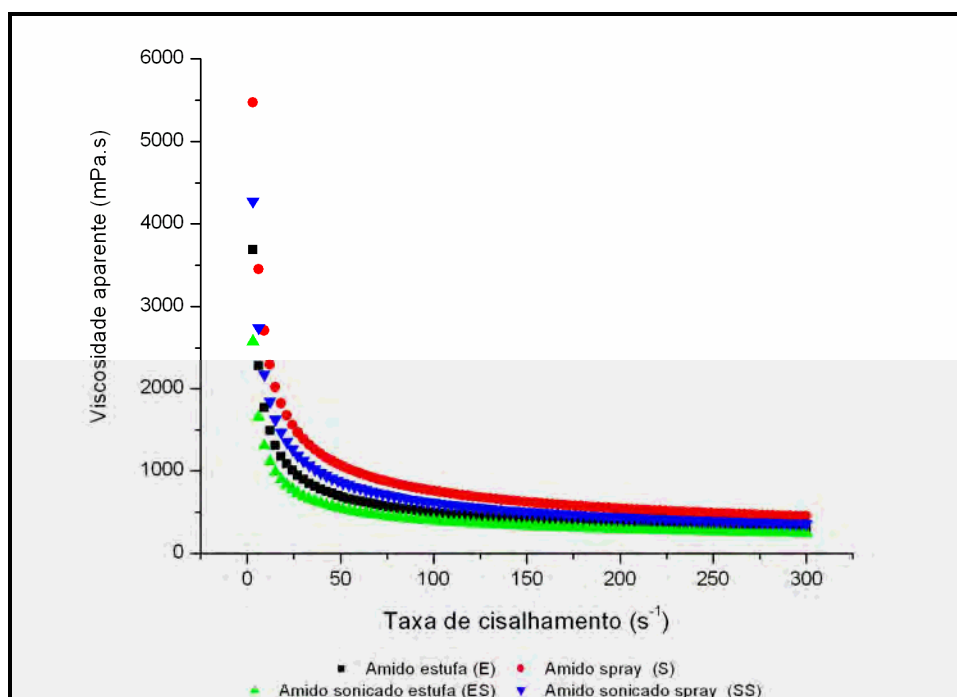


FIGURA 58 – VISCOSIDADE APARENTE DO AMIDO DE BANANA VERDE SECO EM ESTUFA, *SPRAY DRYER*, COM E SEM PRÉ-TRATAMENTO COM ULTRA-SOM, CALCULADA PELO MODELO DE HERSCHEL-BULKLEY PARA OS AMIDOS A 60°C.



A viscosidade aparente para todas as formulações decresceu com o aumento da taxa de cisalhamento e pode ser explicada pela quebra das estruturas moleculares devido à forças hidrodinâmicas geradas e ao alinhamento dos constituintes moleculares. As baixas taxas de cisalhamento não são suficientes para romper os agregados moleculares e aumentando-se a taxa de cisalhamento as forças hidrodinâmicas irão causar a separação dos agregados diminuindo a viscosidade (MCCLEMENTS, 2010).

Bello-Pérez et al. (1999) mediram a viscosidade aparente de amidos de banana das variedades “Macho” e “Criollo” e verificaram que a viscosidade aparente diminuiu com o aumento da taxa de cisalhamento, indicando comportamento pseudoplástico.

5.13 COMPORTAMENTO REOLÓGICO OSCILATÓRIO

Para a determinação do comportamento reológico oscilatório do amido foi realizada uma varredura de tensão em cada sistema obtido, com o objetivo de se determinar a região viscoelástica.

As Figuras 59 a 62 apresentam a relação entre os módulos (G' e G'') e a tensão nas quatro frequências estudadas para os géis de amido.

FIGURA 59 – VARREDURA DE TENSÃO PARA DETERMINAÇÃO DA REGIÃO VISCOELÁSTICA DO AMIDO DE BANANA VERDE SECO EM ESTUFA (E) NA TEMPERATURA DE 25°C.

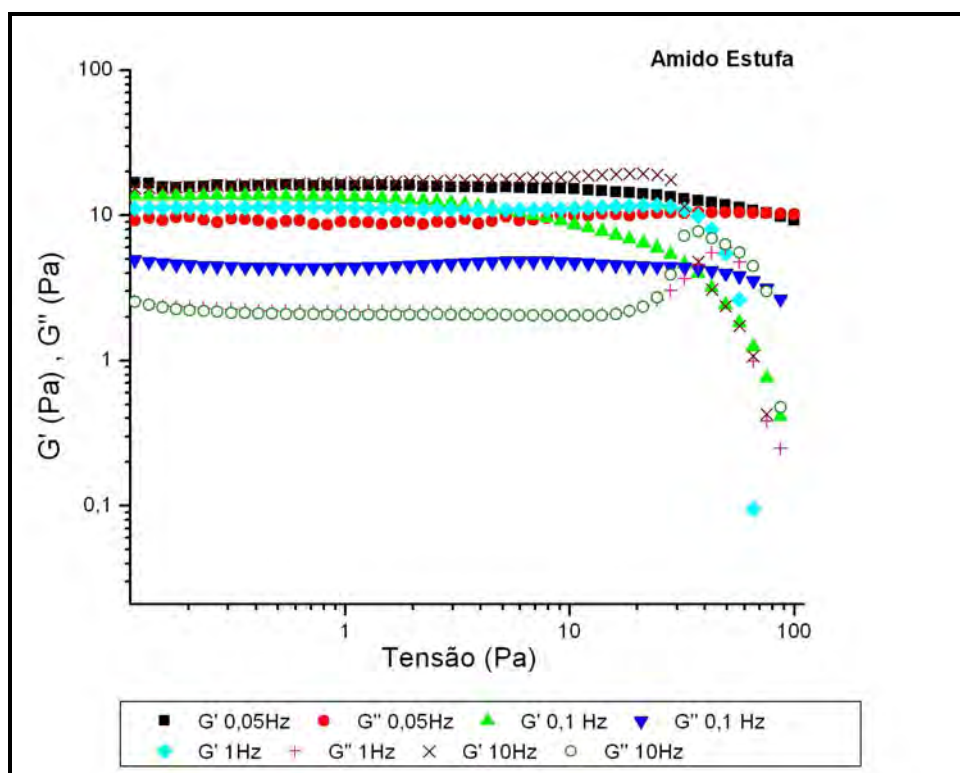


FIGURA 60 – VARREDURA DE TENSÃO PARA DETERMINAÇÃO DA REGIÃO VISCOELÁSTICA DO AMIDO DE BANANA VERDE SECO EM *SPRAY DRYER* (S) NA TEMPERATURA DE 25°C

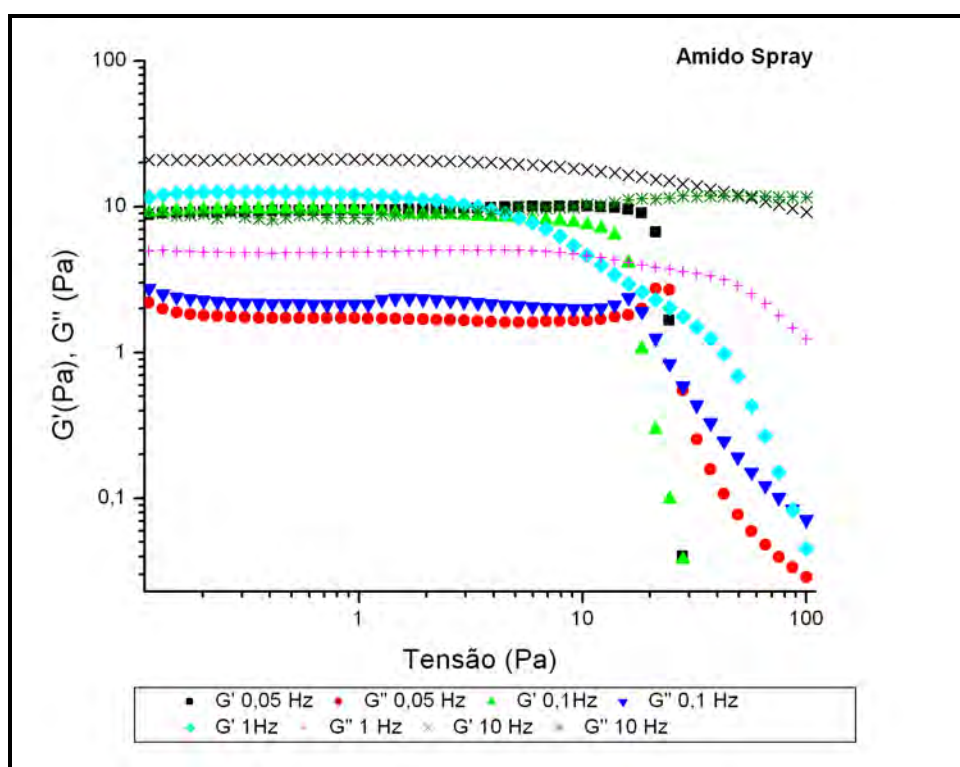


FIGURA 61 – VARREDURA DE TENSÃO PARA DETERMINAÇÃO DA REGIÃO VISCOELÁSTICA DO AMIDO DE BANANA VERDE COM PRÉ-TRATAMENTO COM ULTRA-SOM SECO EM ESTUFA (ES) NA TEMPERATURA DE 25°C.

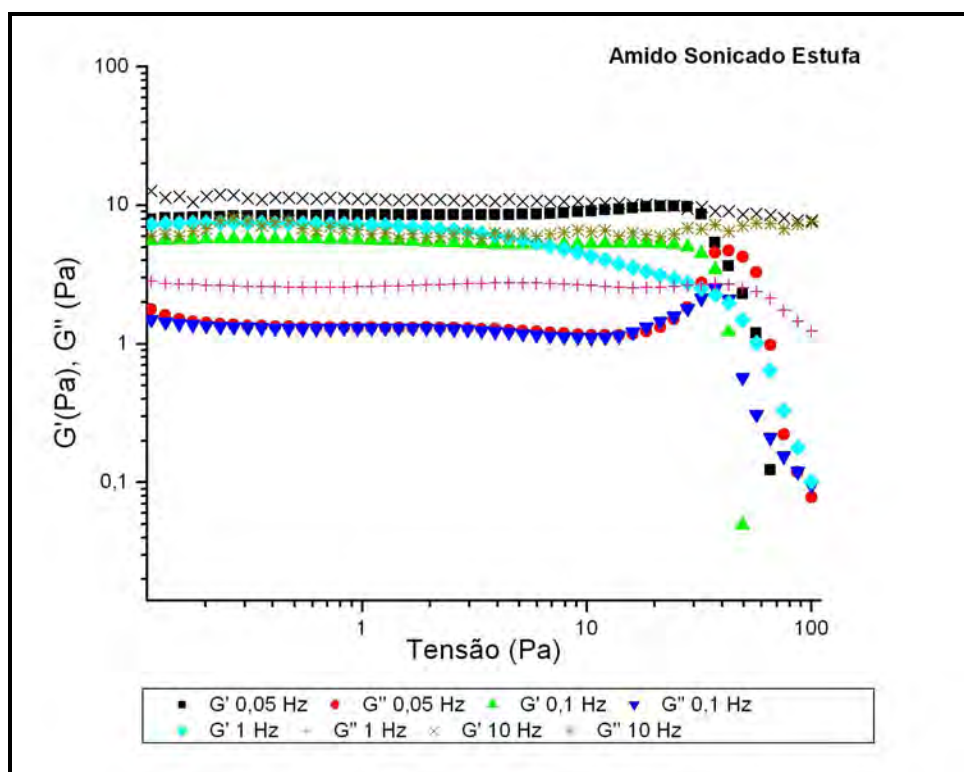
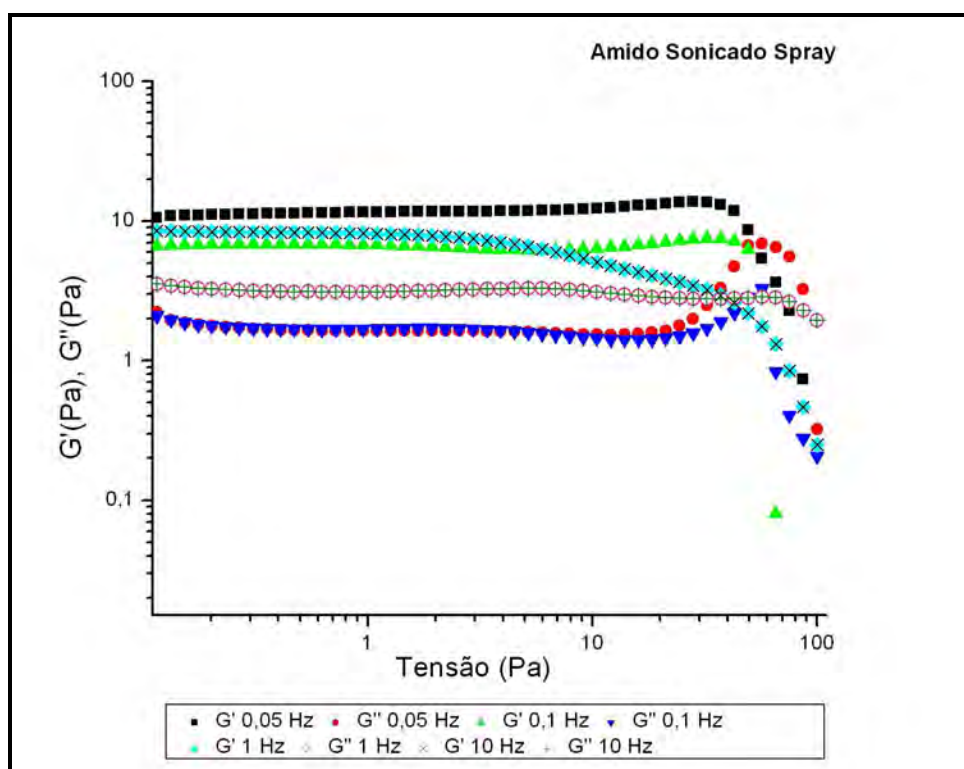


FIGURA 62 – VARREDURA DE TENSÃO PARA DETERMINAÇÃO DA REGIÃO VISCOELÁSTICA DO AMIDO DE BANANA VERDE COM PRÉ-TRATAMENTO COM ULTRA-SOM E SECO EM *SPRAY DRYER* (SS) NA TEMPERATURA DE 25°C



Através da interpretação das Figuras 59 a 62, determinou-se a região viscoelástica para as quatro suspensões de amido em função da tensão. Para todas os sistemas a escolha foi a região que abrange a tensão de 1 Pa, pois já no início da região de 10 Pa os módulos elástico e viscoso começaram a apresentar dependência da tensão.

Para a caracterização da força dos sistemas, foi realizada uma varredura de frequência (baixa amplitude) na faixa de 0,01 Hz a 10 Hz, aplicando o valor de tensão obtido na região viscoelástica pela relação entre os módulos *versus* tensão (1 Pa).

As Figuras 63 a 66 mostram a variação de G' e G'' como função da frequência (espectro mecânico) na temperatura de 25 °C.

FIGURA 63 – VARREDURA DE FREQUÊNCIA A 25 °C DO AMIDO DE BANANA VERDE SECO EM ESTUFA (E). G' (MÓDULO DE ARMAZENAMENTO), G'' (MÓDULO DE PERDA).

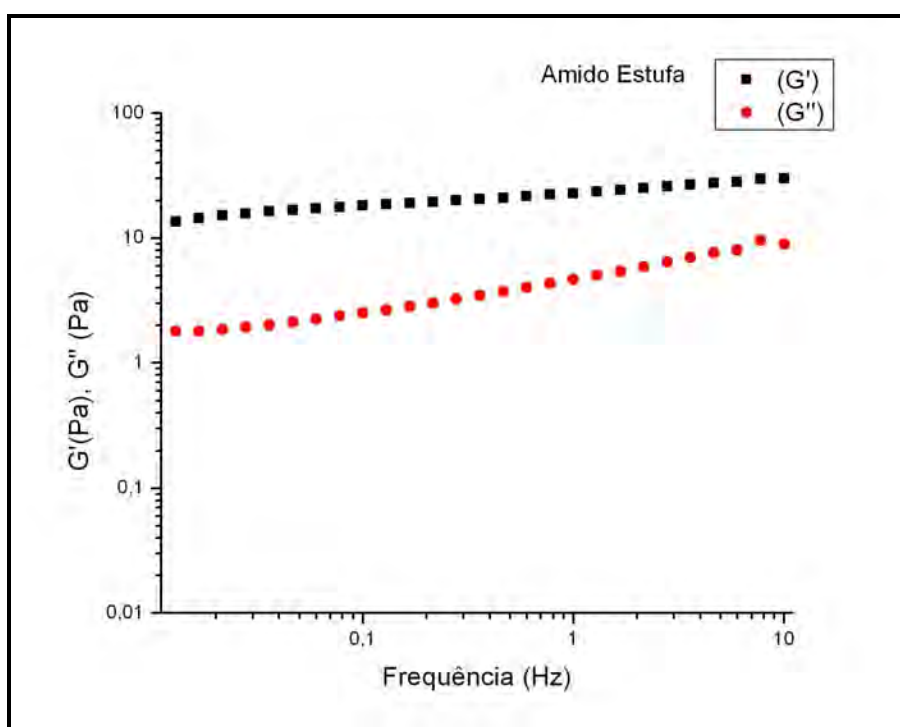


FIGURA 64 – VARREDURA DE FREQUÊNCIA A 25°C DO AMIDO DE BANANA VERDE SECO EM *SPRAY DRYER* (S). G' (MÓDULO DE ARMAZENAMENTO), G'' (MÓDULO DE PERDA).

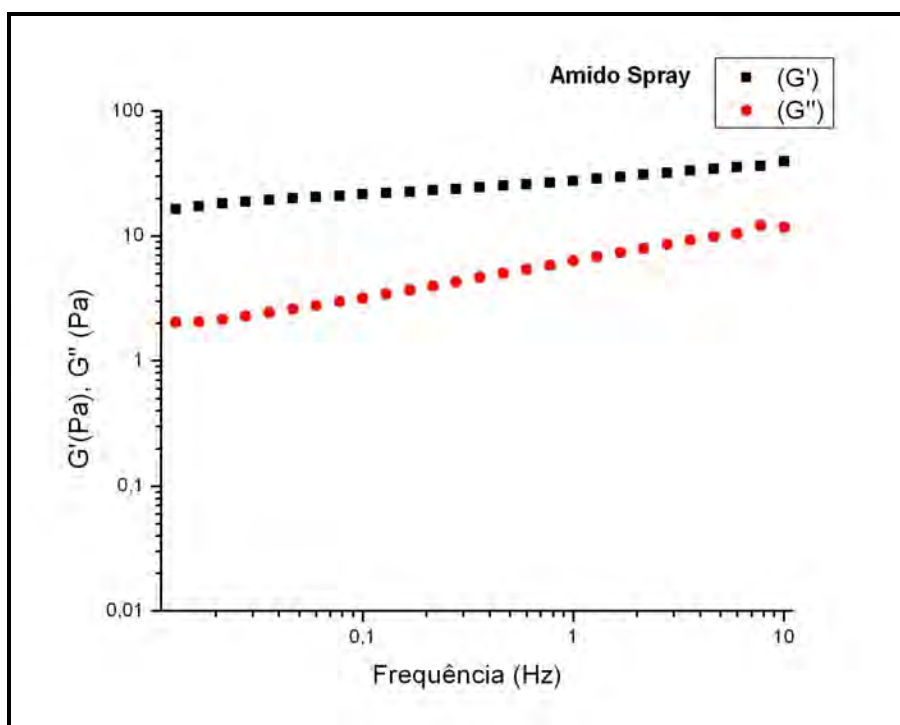


FIGURA 65 – VARREDURA DE FREQUÊNCIA A 25°C DO AMIDO DE BANANA VERDE COM PRÉ-TRATAMENTO COM ULTRA-SOM SECO EM ESTUFA (ES). G' (MÓDULO DE ARMAZENAMENTO), G'' (MÓDULO DE PERDA).

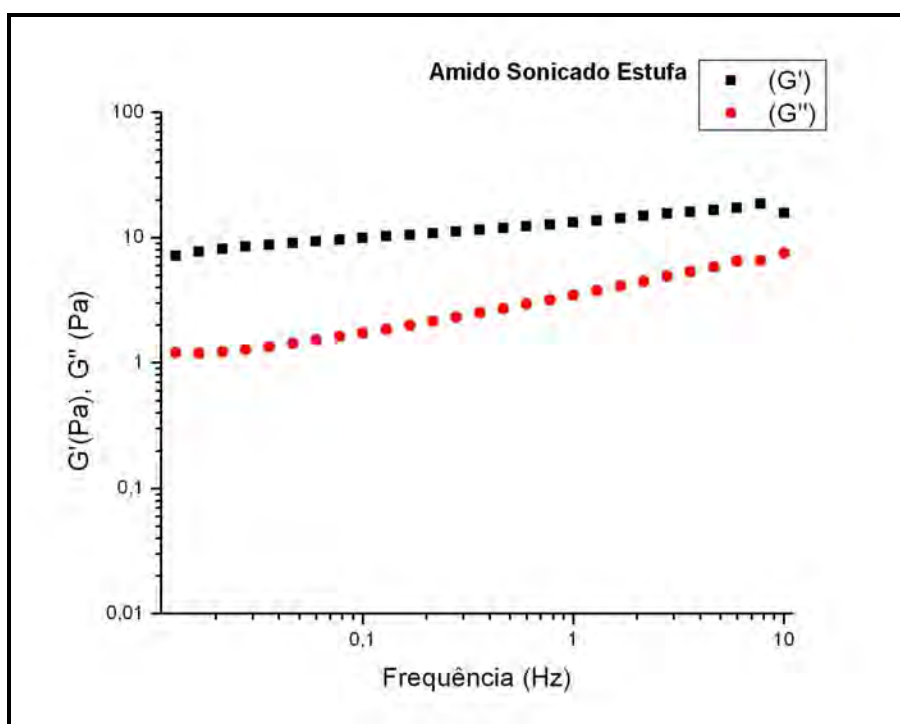
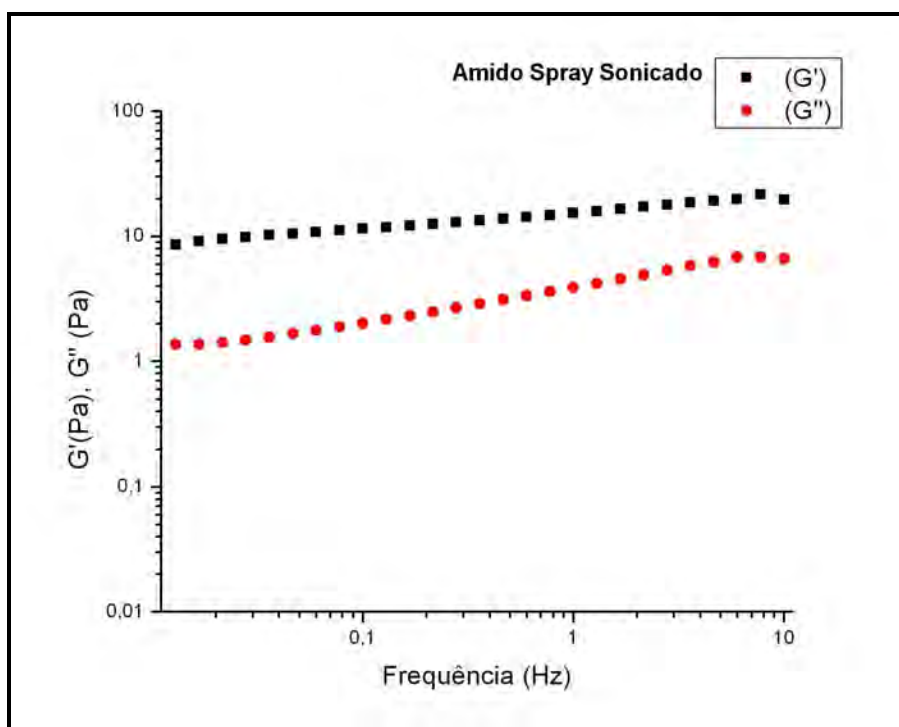


FIGURA 66 – VARREDURA DE FREQUÊNCIA A 25°C DO AMIDO DE BANANA VERDE COM PRÉ-TRATAMENTO COM ULTRA-SOM SECO EM *SPRAY DRYER* (SS). G' (MÓDULO DE ARMAZENAMENTO), G'' (MÓDULO DE PERDA).



Através dos gráficos das Figuras 63 a 66, pôde-se observar que os quatro sistemas de amido estudados formaram géis fortes, uma vez que G' (módulo de armazenamento) foi maior que G'' (módulo de perda) em toda a faixa de frequência. Como o aumento da frequência não foi observado “fenômeno de *crossover*”, ou seja, a interseção entre os dois módulos. Este fenômeno ocorre quando $G' = G''$.

Segundo Steffe (1996) solução diluída, solução concentrada e gel apresentam comportamentos distintos quando submetidos a uma varredura de frequência. Em solução diluída, G'' é muito maior que G' sob toda a faixa de frequência e mais se aproximam um do outro em altos valores de frequência. As curvas de G'' e G' se interceptam no meio da faixa de frequência para soluções concentradas, apresentando uma clara evidência de um comportamento mais próximo de um sólido em altas frequências. G' é significativamente maior que G'' através de toda a faixa de frequência no caso de um gel. É significativo observar que os módulos são fortemente dependentes da frequência no caso de soluções diluídas e concentradas, mas praticamente independentes para um gel.

Núñez-Santiago, Bello-Pérez e Tecante (2004) também encontraram caráter de gel, ($G' > G''$) ao longo de toda a varredura de frequência, para amido de banana

verde variedade “Macho”, e afirmam que as cadeias de amilose na fase contínua formam uma rede tridimensional e dessa maneira o comportamento de gel é esperado.

Uma vez determinado que os sistemas (suspensões) de amido possuem caráter de gel, a partir desse ponto passou-se a considerá-los como géis e não mais como um sistema.

Neste trabalho, os valores de tangente (δ), também chamada de tan delta, que é a razão entre G''/G' (STEFFE, 1996) foram utilizados para caracterizar a força dos géis de amido. Essa relação é em função da frequência, e a frequência escolhida para comparação dos géis foi a de 0,01 Hz. Os valores de tangente foram considerados inversamente proporcionais a força dos géis.

Verificou-se para os quatro géis de amido, que os amidos sem pré-tratamento com ultra-som (E e S) foram os que apresentaram maior força de gel ($\tan \delta = 0,20$ e $0,22$, respectivamente), ao passo que os géis (ES e SS) apresentaram $\tan \delta$ de $0,26$ e $0,25$, respectivamente.

Ao avaliar-se os resultados obtidos no presente trabalho para poder de inchamento (PI) e capacidade de retenção de água (CAA) dos grânulos de amido, conforme mostra a Tabela 15 e 16 da seção 5.3, os amidos que apresentaram maior PI e CAA foram os (ES) e (SS), ou seja, essas amostras apresentaram maior capacidade de retenção das moléculas de água no interior do grânulo. A maior quantidade de água retida está diretamente ligada à força do gel, pois segundo Weber (2005), quanto mais intumescido o grânulo de amido menor a sua força, haja vista que o maior intumescimento reduz as ligações amilose-amilose, ligações essas que aumentam a força do gel.

Para melhor caracterizar as propriedades reológicas dos géis de amido de banana verde, realizou-se o experimento de Cox-Merz. A relação de Cox-Merz está apresentada na equação 31:

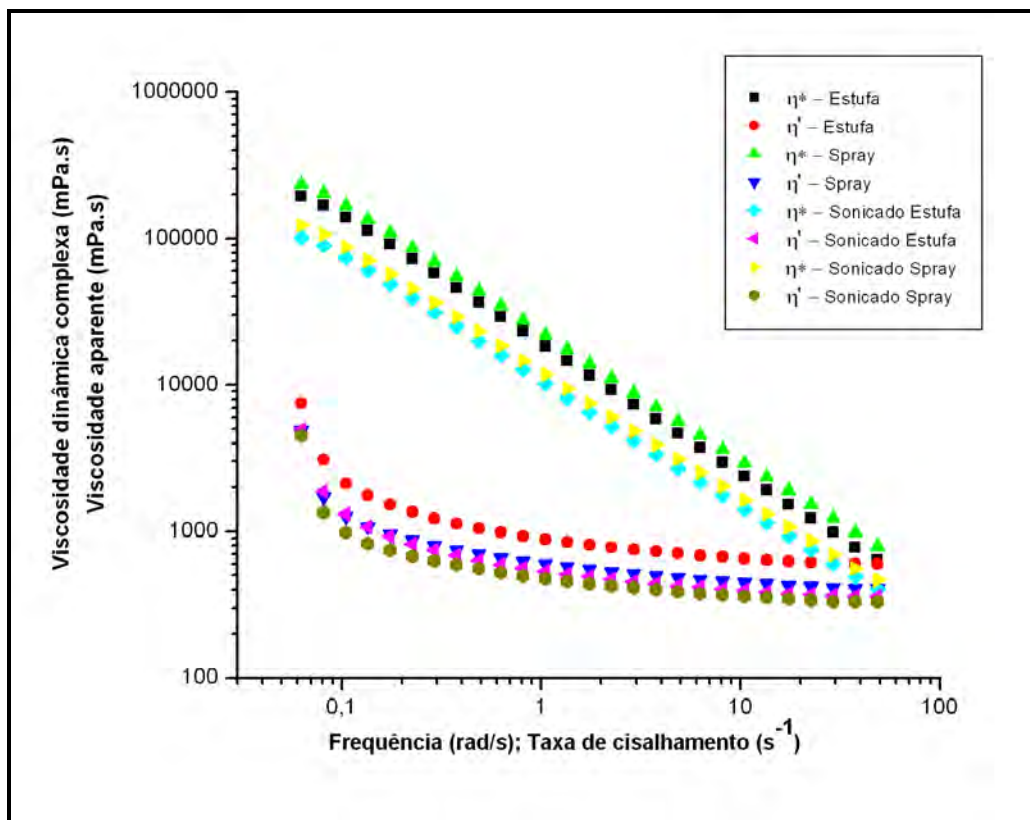
$$\eta^*(\omega) = \eta_{ap}(\gamma)\omega = \gamma \quad (31)$$

onde, η^* é a viscosidade dinâmica complexa (mPa.s), η_{ap} é a viscosidade aparente de cisalhamento (mPa.s), ω é a frequência de oscilação (rad/s) e γ é a taxa de cisalhamento (s^{-1}). Se a viscosidade dinâmica complexa plotada em relação à

frequência for consistentemente maior do que a viscosidade aparente plotada em relação à taxa de cisalhamento, pode-se afirmar que existe uma estrutura de gel (HAN et al. 2002, ROBERTS; CAMERON, 2002).

O gráfico de Cox-Merz pode ser visualizado na Figura 67.

FIGURA 67 – GRÁFICO DE COX-MERZ PARA O GÉIS DE AMIDO DE BANANA VERDE A 25°C



Através do gráfico de Cox-Merx (Figura 67) pôde-se observar que nas quatro amostras de géis de amido, a viscosidade dinâmica complexa foi muito maior que a viscosidade aparente de cisalhamento, confirmando a natureza forte dos géis obtidos. É interessante observar que a dependência da viscosidade dinâmica complexa em relação à frequência comportou-se diferentemente quando comparada com a viscosidade aparente em similares faixas de frequência/ taxa de cisalhamento para os quatro géis de amido estudados. Esta diferença é o resultado da interação entre partículas e a cadeia estrutural complexa dos géis, a qual não ocorre em medidas utilizando pequenas oscilações. Em regime permanente de fluxo, a deformação é maior e a cadeia estrutural rompe em altas taxas de cisalhamento (AHMED, 2004).

Adicionalmente, a dependência de G' das quatro amostras de géis de amido em função da frequência angular foi modelada por uma relação, utilizando um modelo de potência, mostrado na equação 32:

$$G' = A\omega^b \quad (32)$$

onde: A e b são constantes empíricas. Uma regressão linear de $\log \omega$ versus $\log G'$ resultou no ajuste de uma linha reta. Os coeficientes de determinação (R^2) obtidos foram 0,992; 0,994; 0,989; 0,995, para os géis de amido E, S, ES e SS, respectivamente e o erro padrão foi inferior a 0,020 para todos os géis. Já os coeficientes angulares estimados foram de 0,11; 0,12; 0,13 e 0,13, respectivamente.

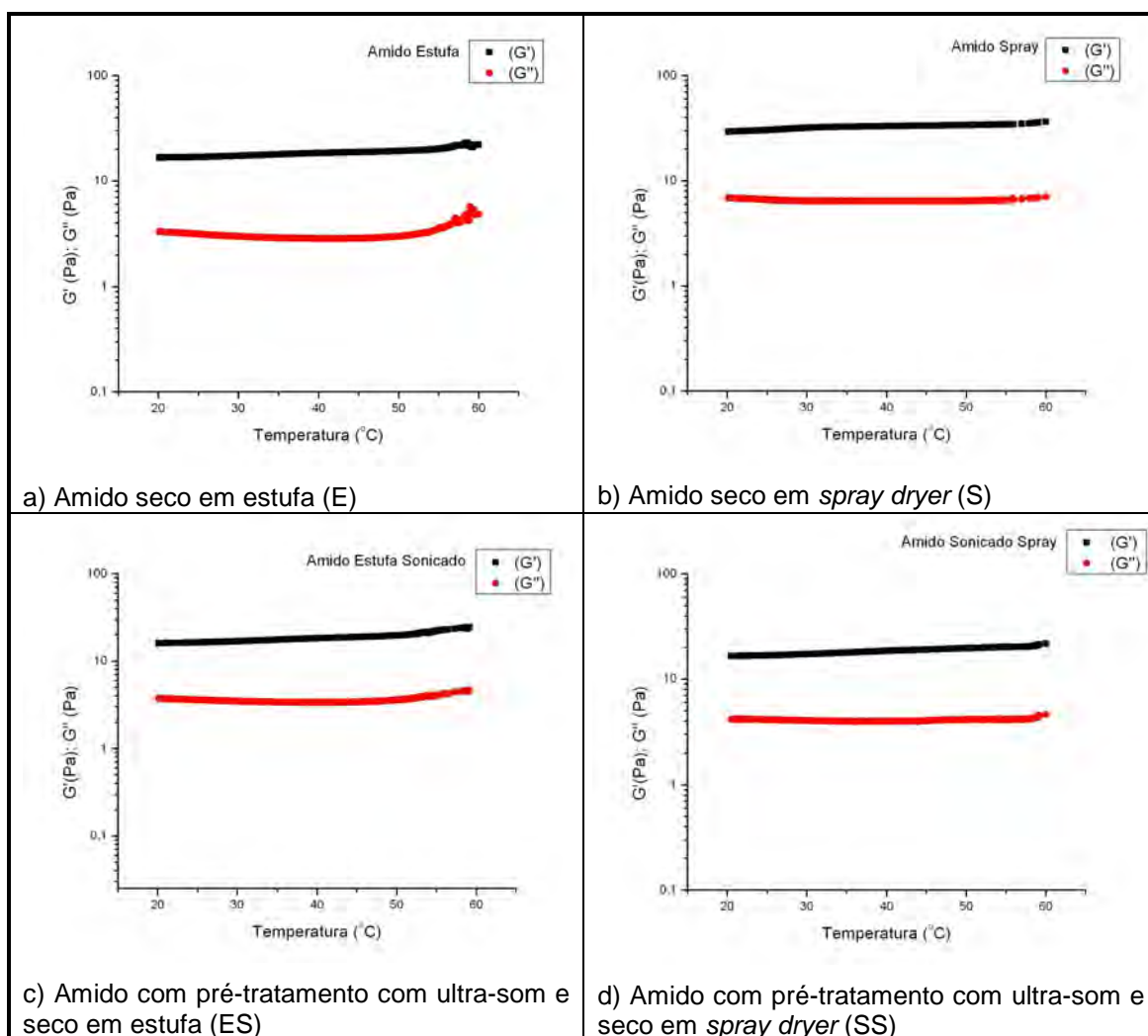
Um gel verdadeiro é caracterizado por um coeficiente angular (slope) de $\log \omega$ versus $\log G'$ próximo de zero (ROSS-MURPHY, 1984), enquanto que um gel fraco, soluções concentradas ou dispersões terão um valor do coeficiente angular distantes positivamente de zero. Esta análise mostra mais uma vez o caráter de gel forte, obtidos para os géis de amido de banana verde.

Buscando um melhor entendimento dos géis de amido, foi estudado o efeito da temperatura (faixa de 20 a 60 °C, com incremento de 2 °C/minuto) e do tempo de cisalhamento (30 minutos). O objetivo desses dois testes foi avaliar a estabilidade dos géis com o aumento e com a diminuição progressiva da temperatura e também com um cisalhamento oscilatório constante (FARIA-TISHER et al. 2006).

Uma vez que a temperatura pode influenciar grandemente os biopolímeros, após observar a variação dos módulos em função da frequência, foi examinado a influência da temperatura em relação ao comportamento viscoelástico dos géis de amido.

A Figura 68 mostra o efeito do aquecimento (20 a 60 °C) nos géis de amido de banana verde, e a Figura 69 mostram o efeito do resfriamento (60 a 20 °C) nos géis de amido de banana verde.

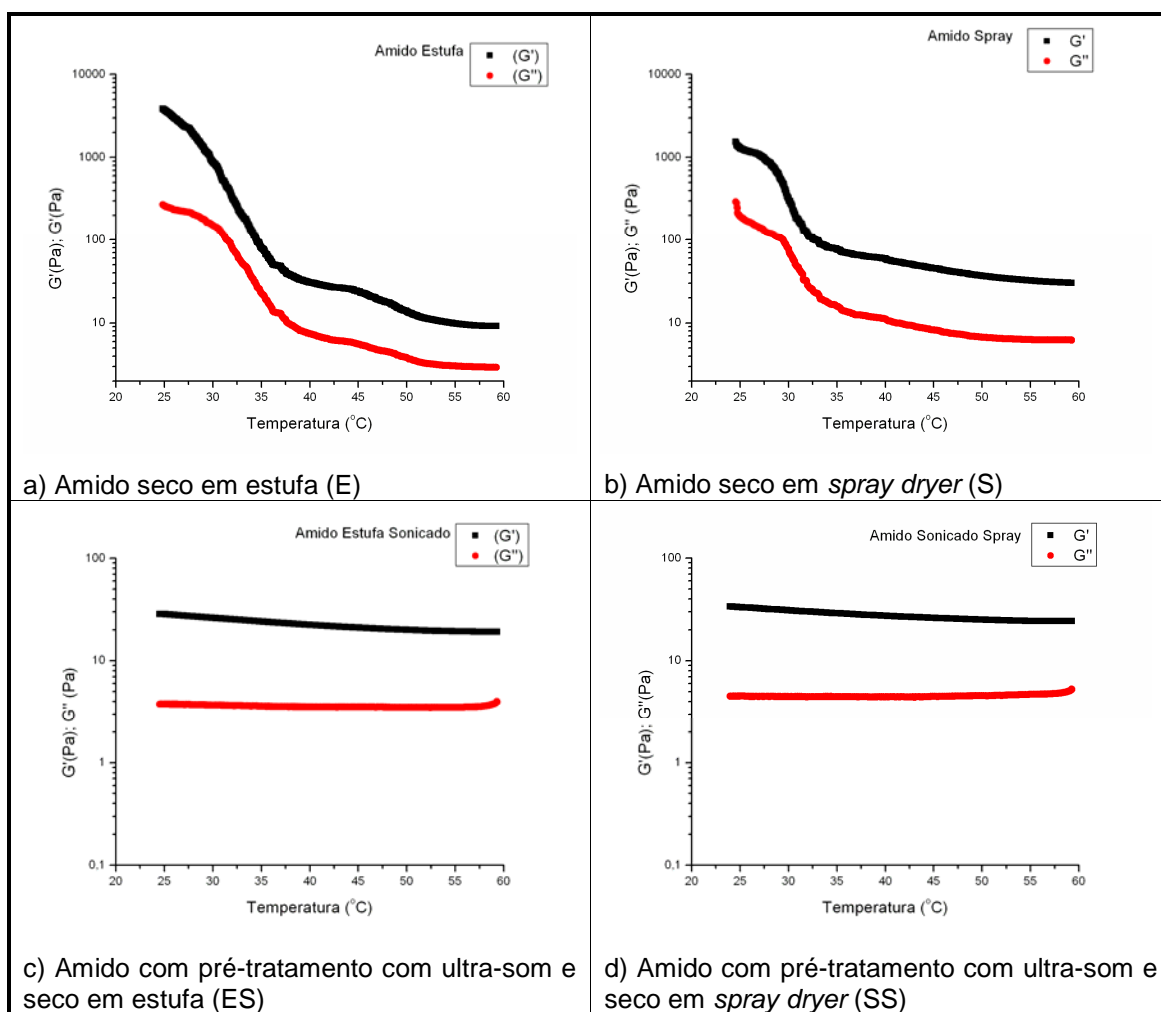
FIGURA 68 – EFEITO DA TEMPERATURA (AQUECIMENTO) NOS GÉIS DE AMIDO DE BANANA VERDE.



Conforme ilustrado na Figura 68 com o aumento progressivo da temperatura, os géis de amido de banana verde apresentaram boa estabilidade, mantendo a característica de gel forte ($G' > G''$).

Nas Figuras 69a e 69b, observa-se um aumento dos módulos G' e G'' com o resfriamento.

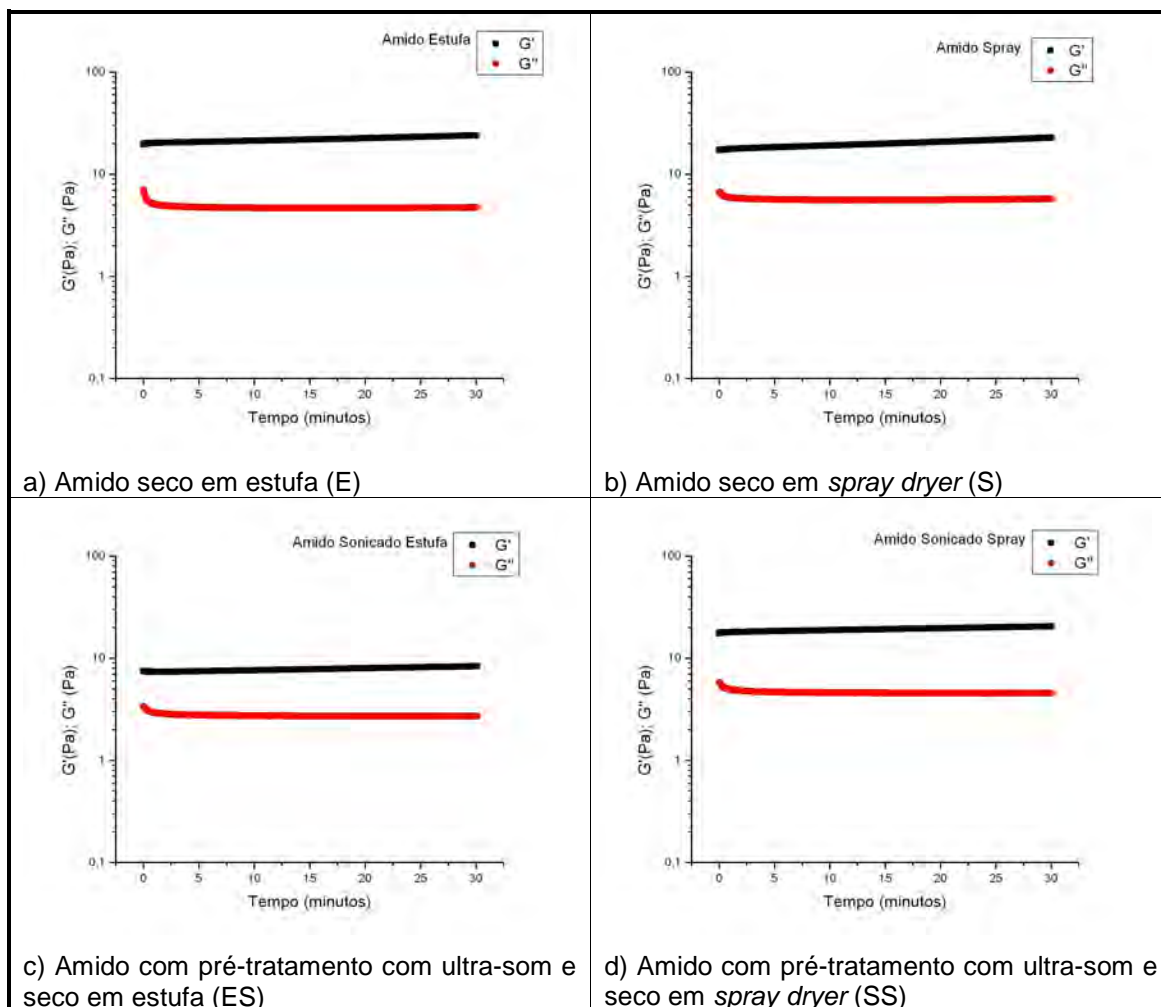
FIGURA 69 – EFEITO DA TEMPERATURA (RESFRIAMENTO) NOS GÉIS DE AMIDO DE BANANA VERDE.



Com o resfriamento dos géis (Figura 69), verificou-se que houve influência da aplicação de ultra-som para a manutenção da estabilidade dos géis, já que permaneceram estáveis ao resfriamento, conforme está exposto na Figura 69c e 69d.

O efeito do tempo de cisalhamento em regime oscilatório nos quatro géis de amido de banana verde está apresentado na Figura 70.

FIGURA 70 – EFEITO DO TEMPO DE CISLHAMENTO NOS GÉIS DE AMIDO DE BANANA VERDE.



De uma forma geral, o tempo teve pouca influência no comportamento reológico dos géis de amido. Pela análise dos módulos de armazenamento e de perda, verifica-se que no tempo de 30 minutos, G' apresentou um distanciamento constante de G'' . Esta análise confirma os resultados obtidos pela análise dos módulos em função da frequência e pelo experimento de Cox-Merz, no qual os géis de amido apresentam a capacidade de formar um gel forte.

5.14 COMPORTAMENTO HIGROSCÓPICO

As Figuras 71 a 74 mostram as curvas experimentais (isotermas de adsorção) relacionando a umidade de equilíbrio, em base seca, com a sua atividade de água, para a temperatura de 20 °C, dos amidos seco em estufa (E), seco em *spray dryer* (S), sonicado seco em estufa (ES) e sonicado seco em *spray dryer* (SS), respectivamente. Os valores experimentais representam a média de duas réplicas.

FIGURA 71 – ISOTERMA DE ADSORÇÃO PARA O AMIDO SECO EM ESTUFA (E) AJUSTADO PELO MODELO DE GAB (VAN DEN BERG E BRUIN)

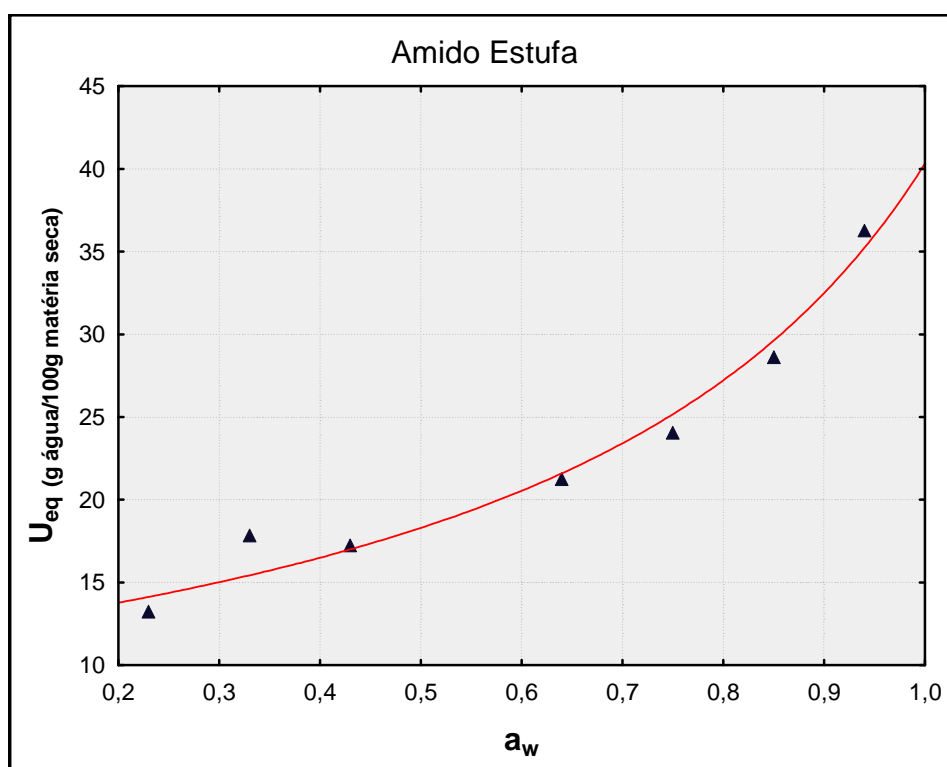


FIGURA 72 – ISOTERMA DE ADSORÇÃO PARA O AMIDO SECO EM *SPRAY DRYER* (S) AJUSTADO PELO MODELO DE GAB (VAN DEN BERG E BRUIN).

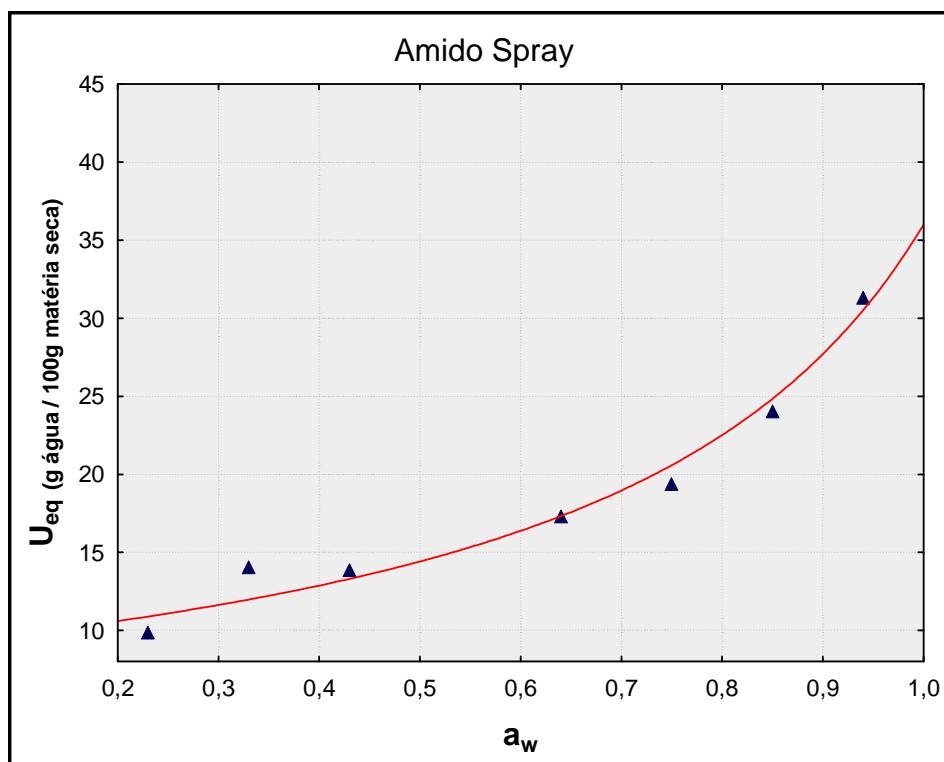


FIGURA 73 – ISOTERMA DE ADSORÇÃO PARA O AMIDO SONICADO E SECO EM ESTUFA (ES) AJUSTADO PELO MODELO DE GAB (VAN DEN BERG E BRUIN)

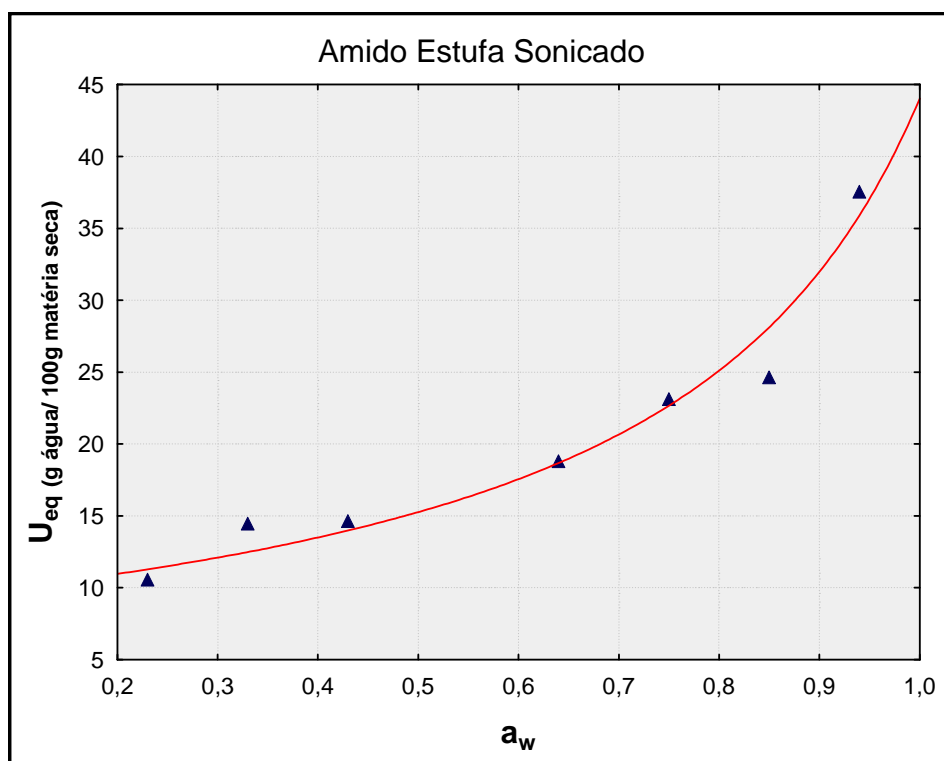
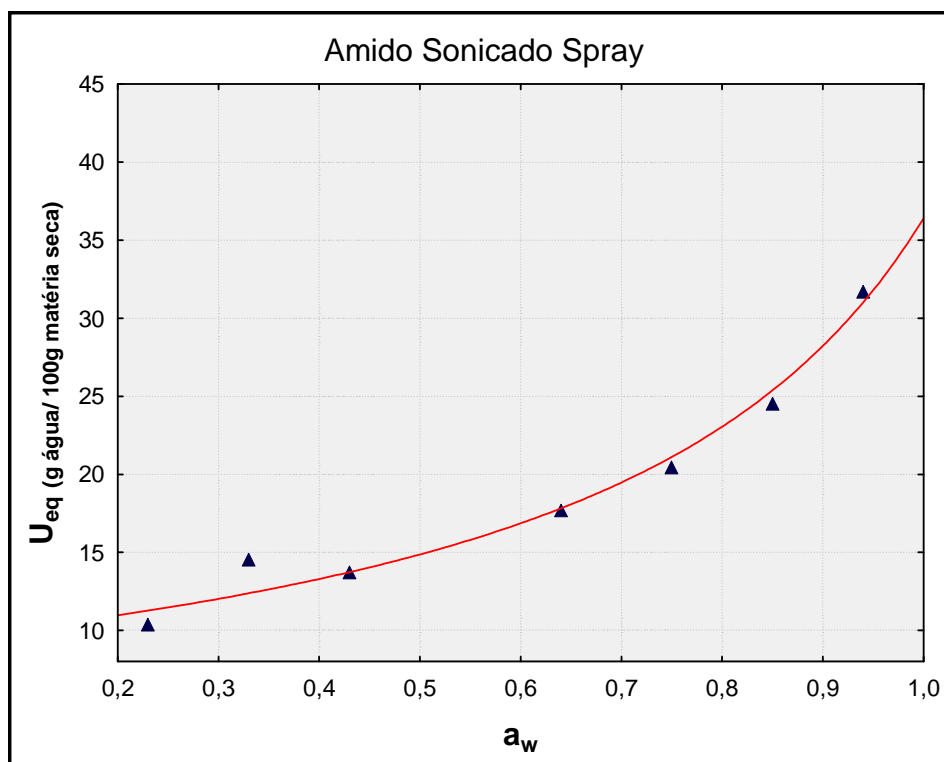


FIGURA 74 – ISOTERMA DE ADSORÇÃO PARA O AMIDO SONICADO E SECO EM *SPRAY DRYER* (SS) AJUSTADO PELO MODELO DE GAB (VAN DEN BERG E BRUIN)



As Figuras 71 a 74 mostram que a umidade de equilíbrio aumenta com o aumento da atividade de água (a_w). Este comportamento é manifestado na forma de uma curva sigmóide que corresponde a uma isoterma do Tipo 2, que de acordo com a classificação de Brunauer (MATHLOUTHI; ROGÉ, 2003), torna-se assintótica a partir de valores de atividade de água ao redor de 0,40. Este resultado é similar ao encontrado por Al-Muhtaseb et al. (2004b) e Muccillo (2009) em que verificaram comportamento de isotermas de adsorção do tipo 2 para amido de batata e amido de pinhão, respectivamente.

Os parâmetros para os modelos de adsorção do amido são mostrados nas Tabelas 25 a 29 em conjunto com o coeficiente de correlação (R^2) e o erro relativo médio (ERM). O modelo de Peleg foi o que apresentou maior coeficiente de correlação (R^2) para todos os amidos, seguido do modelo de Oswin, Smith e GAB. No entanto, o modelo de GAB, foi o que apresentou os menores valores de erro relativo médio (ERM), entre 7,39 % e 9,81 % sendo que o modelo de Peleg obteve maiores valores de ERM entre 7,08 % e 15,47 %, o modelo de Oswin entre 9,12 % e 25,16 % e o modelo de Smith entre 10,51 e 32,01 %.

Dessa maneira, baseado no fato de que os modelos discriminados apresentaram coeficiente de correlação maior que 0,9 (com exceção do modelo de BET - $R^2 = 0,8$) e o modelo de GAB apresentou valores de ERM menores que 10 %, preferiu-se limitar-se a discussão dos resultados a esse modelo, por ser esse um modelo cinético amplamente utilizado alimentos.

Van der Berg (1975), McMinin (1996) e Timmermann et al. (2001) reportaram que as isotermas de batata, amido de trigo, dentre outros materiais amiláceos, foram muito bem representadas pelo modelo de GAB.

Analisando-se os resultados obtidos do ajuste pelo modelo de GAB (Tabela 25), verifica-se que o amido seco em estufa (E) foi o que apresentou maior valor para a monocamada, e diferiu significativamente dos demais. Observando-se ainda os gráficos das Figuras 71 a 74 confirma-se que o amido seco em estufa apresentou-se mais higroscópico, ao passo que a sonicação e a secagem em *spray dryer* reduziram a higroscopicidade das amostras.

O pré-tratamento com ultra-som reduziu significativamente a absorção de umidade das amostras, como pode ser verificado ao comparar-se aos dados do amido (E) com o amido (ES). Além disso, a secagem em *spray dryer*, também contribuiu para minimizar a higroscopicidade das amostras, como mostra a Tabela 24 e a Figuras 71 a 74.

Existem, segundo a literatura, somente discussões a respeito da influência da temperatura no comportamento higroscópico de pós, sendo que o amido torna-se menos higroscópico com o aumento da temperatura. Segundo Mazza e LeMaguer (1980) este fato pode ser devido à redução do número de sítios (grupos hidroxila) disponíveis, das regiões amorfas ou da superfície das regiões cristalinas, para ligações com a molécula de água (pontes de hidrogênio), como resultado de mudanças químicas e/ou físicas no produto geradas pela temperatura. No presente estudo, essas mudanças químicas e/ou físicas foram ocasionadas tanto pelo pré-tratamento com ultra-som quanto através da secagem por *spray dryer*, o que pode ter reduzido o número de sítios, disponíveis na superfície dos grânulos, para ligações com moléculas de água.

TABELA 25 – PARÂMETROS DE AJUSTE OBTIDOS PELO MODELO DE GAB (VAN DEN BERG E BRUIN) APLICADOS AOS DADOS EXPERIMENTAIS PARA O AMIDO DE BANANA VERDE

AMIDOS	Modelo de GAB				
	Parâmetros				
	Xm	C*	k	R ²	ERM(%)
Amido estufa (E)	11,83 ^a ± 0,01	6512757	0,706 ^a ± 0,001	0,986	8,12
Amido <i>spray</i> (S)	9,08 ^b ± 0,13	1463232	0,745 ^b ± 0,001	0,987	8,89
Amido sonificado estufa (ES)	9,16 ^b ± 0,13	1026438	0,789 ^c ± 0,001	0,982	9,81
Amido sonificado <i>spray</i> (SS)	9,34 ^b ± 0,12	900064	0,745 ^b ± 0,007	0,988	7,39

*valores de desvio padrão maiores que 10000. Xm – umidade na monocamada molecular; C e K – parâmetros que dependem da natureza e da temperatura do produto. R² = coeficiente de correlação; ERM = Erro Relativo Médio. Médias seguidas por letras iguais na mesma coluna não diferem entre si, pelo teste de Tukey ao nível de 5 % de significância.

TABELA 26 – PARÂMETROS DE AJUSTE OBTIDOS PELO MODELO DE PELEG APLICADOS AOS DADOS EXPERIMENTAIS PARA O AMIDO DE BANANA VERDE

AMIDOS	Modelo de PELEG					
	Parâmetros					
	k ₁	n ₁	k ₂	n ₂	R ²	ERM(%)
Amido estufa (E)	23,22 ^{ab} ± 2,65	0,38 ± 0,01	21,69 ^a ± 2,67	8,23 ^a ± 0,04	0,992	7,82
Amido <i>spray</i> (S)	20,81 ^a ± 0,31	0,45 ± 0,02	19,57 ^a ± 0,89	9,11 ^a ± 0,21	0,992	7,08
Amido sonificado estufa (ES)	30,71 ^b ± 6,80	0,60 ± 0,07	39,24 ^a ± 14,86	20,12 ^b ± 3,64	0,992	15,47
Amido sonificado <i>spray</i> (SS)	18,69 ^a ± 0,83	7,94 ± 0,03	20,81 ^a ± 0,52	0,43 ^c ± 0,02	0,992	8,09

Médias seguidas por letras iguais na mesma coluna não diferem entre si, pelo teste de Tukey ao nível de 5% de significância. k₁, n₁, k₂ e n₂ – constantes do modelo. R² = coeficiente de correlação; ERM = Erro Relativo Médio.

TABELA 27 – PARÂMETROS DE AJUSTE OBTIDOS PELO MODELO DE (BRUNAUER, EMMET E TELLER) BET APLICADOS AOS DADOS EXPERIMENTAIS PARA O AMIDO DE BANANA VERDE

AMIDOS	Modelo de BET			
	Parâmetros			
	Xm	C	R ²	ERM(%)
Amido estufa (E)	10343,28 ^a ± 1794	0,0035 ^a ± 0,001	0,878	167,19
Amido <i>spray</i> (S)	3074,73 ^b ± 162	0,0092 ^b ± 0,001	0,924	90,76
Amido sonicado estufa (ES)	1634,55 ^b ± 67	0,0182 ^c ± 0,006	0,943	107,92
Amido sonicado <i>spray</i> (SS)	3791,28 ^b ± 641	0,0076 ^b ± 0,001	0,923	93,44

Médias seguidas por letras iguais na mesma coluna não diferem entre si, pelo teste de Tukey ao nível de 5% de significância

TABELA 28 – PARÂMETROS DE AJUSTE OBTIDOS PELO MODELO DE OSWIN LINEARIZADO APLICADOS AOS DADOS EXPERIMENTAIS PARA O AMIDO DE BANANA VERDE

AMIDOS	Modelo de OSWIN			
	Parâmetros			
	a	B	R ²	ERM(%)
Amido estufa (E)	18,81 ^a ± 0,10	0,23 ^a ± 0,004	0,993	9,90
Amido <i>spray</i> (S)	14,99 ^b ± 0,01	0,26 ^b ± 0,004	0,992	9,49
Amido sonicado <i>spray</i> (ES)	16,00 ^c ± 0,10	0,30 ^c ± 0,021	0,987	25,16
Amido sonicado <i>spray</i> (SS)	15,43 ^d ± 0,11	0,26 ^b ± 0,004	0,993	9,12

Médias seguidas por letras iguais na mesma coluna não diferem entre si, pelo teste de Tukey ao nível de 5% de significância. a e b – parâmetros de ajuste do modelo. R² = coeficiente de correlação; ERM = Erro Relativo Médio.

TABELA 29 – PARÂMETROS DE AJUSTE OBTIDOS PELO MODELO DE SMITH APLICADOS AOS DADOS EXPERIMENTAIS PARA O AMIDO DE BANANA VERDE.

AMIDOS	Modelo de SMITH			
	Parâmetros			
	a	B	R ²	ERM(%)
Amido estufa (E)	12,62 ^a ± 0,01	-8,41 ^a ± 0,02	0,991	11,86
Amido <i>spray</i> (S)	9,26 ^b ± 0,05	-7,78 ^b ± 0,06	0,991	11,72
Amido sonicado <i>spray</i> (ES)	9,03 ^b ± 0,13	-9,66 ^c ± 0,01	0,983	32,01
Amido sonicado <i>spray</i> (SS)	9,63 ^c ± 0,17	-7,85 ^b ± 0,11	0,992	10,51

Médias seguidas por letras iguais na mesma coluna não diferem entre si, pelo teste de Tukey ao nível de 5% de significância; a e b – parâmetros de ajuste do modelo; R² = coeficiente de correlação; ERM = Erro Relativo Médio.

Na Tabela 25 verifica-se que o valor de K no modelo de GAB ficou em torno de 0,7, para todos os amidos, o que atende ao descrito por Labuza (1975) que indica esse valor aproximado para alimentos que contenham amido. Essa constante é um parâmetro de correção das propriedades das moléculas da multicamada (HEBRARD et al. 2003). Segundo Blahovec (2004) quando $0 < K < 1$ e $C > 2$ a isoterma é do tipo II, o que confirma a observação realizada anteriormente.

6 CONCLUSÕES

Dentre as conclusões mais relevantes do presente trabalho pode-se citar:

- A variedade de banana verde estudada (*Musa cavendish*) apresentou alto teor de amido resistente, sendo que a secagem convencional (estufa) proporcionou a maior quantidade, aproximadamente 80%, enquanto que o menor teor foi de 57% e essa redução foi causada pelo pré-tratamento com ultra-som, principalmente ao ser combinado com secagem em *spray dryer*.
- A secagem em *spray dryer* e aplicação do ultra-som proporcionaram mudanças nas propriedades funcionais do amido, isso porque esses processos somados contribuíram para a desagregação dos polímeros no interior do grânulo. Nas temperaturas de 70, 80 e 90 °C o amido (SS) foi significativamente ($p < 0,05$) mais solúvel que o amido seco em estufa (E). Averiguou-se ainda, que acima de 60 °C o poder de inchamento e capacidade de absorção de água foram significativamente superiores ($p < 0,05$) para o amido (SS) comparado ao amido (E).
- Os amidos que tiveram pré-tratamento com ultra-som (ES e SS) apresentaram maior claridade de pasta a 24h e 120h e também menor sinérese comparado aos demais.
- A secagem em *spray dryer* provocou moderada alteração na cristalinidade dos grânulos, resultando numa mistura de padrões de difração A e B (tipo C). Ao passo que os amidos secos em estufa apresentaram padrão de difração tipo B.
- Confirmou-se que os grânulos de amido de banana verde apresentam formato oval e alongado, com tamanhos irregulares. Quanto aos anéis de crescimento, não foi possível observar diferença no distanciamento entre eles, independente da aplicação ou não de pré-tratamento e também do tipo de secagem.
- Pode-se observar ainda, que os grânulos de amido que foram sonicados com secagem em *spray dryer* (SS) apresentaram-se agregados.

- As massas moleculares dos amidos foram semelhantes, com exceção do amido sonicado seco em *spray dryer* (SS), que apresentou maior massa molecular comparado aos demais. Esse resultado foi confirmado pela análise de microscopia eletrônica de varredura, em que observou-se a formação de agregados.
- Na análise do tamanho absoluto das partículas, averigou-se que o tamanho médio da partícula do amido (SS) foi menor que para o restante das amostras.
- As quatro amostras de amido (E, S, ES e SS) apresentaram resistência térmica até aproximadamente 300 °C, sendo que o amido sem pré-tratamento e seco em estufa (E) apresentou maior temperatura inicial de degradação: 282,16 °C, comparado ao (S): 266,17 °C, (ES): 275,17 °C e (SS): 265,17 °C. O pré-tratamento com ultra-som e a secagem com *spray dryer* causaram mudanças estruturais nos grânulos de amido, promovendo uma maior área de ação do calor, facilitando a degradação térmica.
- Os amidos secos em *spray dryer* (S e SS) apresentaram menor temperatura de gelatinização, diferindo significativamente dos amidos secos em estufa (E e ES). No entanto, o pré-tratamento com ultra-som contribuiu para a redução da entalpia de gelatinização visto que foram necessários 16,70 J/g para a gelatinização do amido seco em estufa (E) e 12,96 J/g para o amido sonicado seco em estufa (ES). Por conseguinte, para os amidos secos em *spray* (S) e sonicado seco em *spray* (SS) a entalpia variou de 13,02 e 12,20 J/g, respectivamente.
- Os géis de amido de banana verde exibiram comportamento não-Newtoniano pseudoplástico, devido aos valores do índice de comportamento (n) terem sido menores que um ($n < 1$) para ambas as temperaturas, sendo que o modelo de Herschel-Bulkley foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais.
- Constatou-se que a sonicação reduziu em 61,53% a tensão inicial para o amido seco em estufa e em 56,25% para o amido seco em *spray dryer*.
- A sonicação também provocou redução no coeficiente de consistência das amostras, reduziu 37,81% para o amido seco em estufa e 23,56% para o amido seco em *spray dryer*.

- Os quatro sistemas de amido estudados (E, S, ES e SS) formaram géis fortes, uma vez que G' (módulo de armazenamento) foi maior que G'' (módulo de perda) em toda a faixa de frequência. Com o aumento da frequência não foi observado “fenômeno de crossover”.
- Todos os géis de amido de banana verde (E, S, ES e SS) apresentaram boa estabilidade ao aumento da temperatura (20 a 60°C), mantendo a característica de gel forte. Com o resfriamento (60 a 20°C), verificou-se forte influência da aplicação de ultra-som para a manutenção da estabilidade dos géis, pois os amidos que sofreram esse pré-tratamento (ES e SS) permaneceram estáveis ao resfriamento em toda a faixa de frequência.
- Quanto à higroscopicidade dos amidos, verificou-se que os modelos de GAB, Peleg, Oswin e Smith apresentaram bons ajustes às isotermas de sorção de umidade. O pré-tratamento com ultra-som e a secagem em *spray dryer* reduziram significativamente a absorção de umidade das amostras. Verificou-se que os amidos S, ES e SS apresentaram os menores valores de umidade na monocamada, pelo modelo de GAB, o que mostra o efeito positivo da secagem em *spray dryer* e do pré-tratamento com ultra-som na redução da higroscopicidade das amostras.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Num mercado em permanente evolução e com fortes concorrências, as indústrias de alimentos buscam, cada vez mais, ingredientes inovadores visando desenvolver produtos com as melhores características de processo, perfil nutricional qualidade e baixo custo, sempre na busca do fator diferenciação.

O amido de banana verde é um ingrediente, cuja matéria-prima, a banana da variedade *Musa cavendish*, é encontrada em abundância durante o todo o ano no Brasil. O desenvolvimento do presente trabalho contribuiu para traçar um perfil das peculiaridades do mesmo, assim como seu potencial de aplicação e utilização.

Os resultados obtidos permitiram mostrar que, conforme o pré-tratamento e ou o tipo de secagem, os amidos de banana verde podem ser utilizados em diferentes aplicações industriais.

O amido seco em estufa sem pré-tratamento com ultra-som, devido à sua menor capacidade de absorção de água, poder de inchamento e menor solubilidade, é indicado como ingrediente em produtos que requerem tanto baixa retenção de água como gordura, melhorando características como, por exemplo, a crocância do produto. Além disso, foi o que apresentou a maior quantidade de amido resistente, o que permite sua aplicação como fonte de fibra alimentar, sendo bastante resistente à digestão, proporcionando melhor textura ao produto comparado às fibras.

Por outro lado, tanto a sonicação como a secagem em *spray dryer* estenderam as aplicações industriais do amido de banana verde. Através das mudanças proporcionadas em suas características, possibilitaram, além do maior valor agregado, maior direcionamento do produto, ampliando o campo de aplicações.

A secagem atomizada propiciou alteração na cristalinidade, reduzindo moderadamente a quantidade de amido resistente, contudo, favoreceu suas características físicas e funcionais. Dessa maneira, sugere-se o emprego em produtos que requerem maior solubilidade, poder de inchamento e capacidade de absorção de água. Assim como em processos que exigem menor temperatura de gelatinização e maior estabilidade.

O mesmo ocorre aos amidos que foram sonicados, já que a aplicação de ultra-som causou importantes alterações no amido com os dois tipos de secagem (*spray dryer* e estufa). Esse tratamento também causou redução no teor de amido resistente, todavia, possibilitou mudanças significativas em suas propriedades. Assim, indica-se a aplicação do amido sonicado em produtos que requerem maior solubilidade, poder de inchamento e capacidade de absorção de água, maior claridade da pasta, menor sinérese e tensão inicial de escoamento. Também podem ser aplicados em produtos que exigem maior estabilidade do gel ao aquecimento e resfriamento. A aplicação de ultra-som reduziu tanto a temperatura quanto a entalpia de gelatinização, o que possibilita uma redução no tempo de processo.

A sonicação é um processo inovador na modificação de polímeros, e no presente trabalho, aprimorou as características funcionais do amido de banana verde, mais ainda, ao ser combinado com a secagem em *spray dryer*, o que contribui para aumentar os campos de aplicação desse ingrediente na indústria de alimentos, possibilitando uma maior geração de riqueza à cadeia produtiva.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar a influência da potência e do tempo de aplicação de ultra-som nas propriedades do amido de banana verde e também em amidos de diferentes fontes, como milho e mandioca.
- Estudar o comportamento reológico em regime estacionário e oscilatório para amostras de amido de banana verde em diferentes concentrações.
- Estudar a interação entre o amido de banana verde e hidrocolóides.

REFERÊNCIAS

AGGARWAL, P.; DOLLIMORE, D. A. Thermal analysis investigation of partially hydrolyzed starch. **Thermochimica Acta**, v. 319, p.17-25, 1998.

AGRIANUAL 2009. ANUÁRIO DA AGRICULTURA BRASILEIRA. **Banana - Produções e áreas mundiais**. 14^aEd. Instituto FNP. Consultoria e Comércio. São Paulo (SP), p. 188-198; 2009.

AGUERRE, R. J.; SUAREZ, C.; VIOLLAZ, P. E. New BET type multiplayer sorption isotherms, Part II. Modelling water sorption in foods. **LWT- Food Technology**, n° 22, p.192-195, 1989.

AHMED, J. Rheological behaviour and colour changes of ginger paste during storage. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 39, p. 325–330, 2004.

AKERBERG, A.K.E.; LILJEBERG, H.G.M.; GRANFELDT, Y.E.; DREWS, A.W.; BJÖRK, I.M.E. An in vitro method based on chewing to predict resistant starch content in foods allows parallel determination of potentially available starch and dietary fiber. **Journal of Nutrition**, v.128, p. 651-60; 1998.

AL-MUHTASEB, A. H.; MCMINN, W. A. M.; MAGEE, T. R. A. Water sorption isotherms of starch powders, Part 1. Thermodynamic characteristics. **Journal of Food Engineering**, n° 61, p. 297-307, 2004a.

AL-MUHTASEB, A. H.; MCMINN, W. A. M.; MAGEE, T. R. A. Water sorption isotherms of starch powders, Part 2. Thermodynamic characteristics. **Journal of Food Engineering**, n° 62, p.135-142, 2004b.

ALEXANDRE, H. V.; FIGUEIRÊDO, R. M. F.; QUEIROZ, A. J. M. Isotermas de adsorção de umidade da pitanga em pó. **Revista de Biologia e Ciências da Terra**, v.7, n° 1, 2007.

ALLEN, T. **Particle Size Measurement**, 4^a Edição, Londres. Chapman and Hall, 1993.

ALMEIDA, L. F. Amidos: Fontes, estruturas e propriedades funcionais. **Aditivos Ingredientes**. Editora Insumos, Julho-Agosto, n°63, 2009.

ANNISON, G.; TOPPING, D. L. Nutritional role of resistant starch: chemical, structure vs physiological function. **Annual Review Nutrition**, v.14, p. 297-320, 1994.

AOAC. Official Methods of Analysis of AOAC International. 17^a Edição. **Gaithersburg**, 2000.

AROGBA, S.S. Effect of temperature on the moisture sorption isotherm of a biscuit containing processed mango (*Mangifera indica*) kernel flour. **Journal of Food Engineering**, nº 48, p.121-125, 2001.

ARSLAN, N. Extraction of pectin from sugar-beet pulp and intrinsic viscosity–molecular weight relationship of pectin solutions. **Journal of Food Science and Technology**, nº 32, p. 381-385, 1995.

ASCHERI, D. P. R.; GUISSONI, R. P.; MOURA, W. S. Isotermas e calor isostérico de adsorção de água de farinhas pré-gelatinizadas de bagaço de jabuticaba/arroz. **Relatório final de Projeto de Pesquisa**, Universidade Estadual de Goiás. 2007.

AUORE, G.; PARFAITB, B.; FAHRASMANE, L. Bananas, raw materials for making processed food products. **Trends in Food Science & Technology**, doi:10.1016/j.tifs.2008.10.003, 2008.

BEHALL, K. M.; SCHOLFIELD, D. J.; HALLFRISCH, J. G.; LILJEBERG-ELMSTÄL, H. G. Consumption of both resistant starch and beta-glucan improves postprandial plasma glucose and insulin in women. **Diabetes care**, nº 29(5), p. 976-981, 2006.

BELLO-PÉREZ, L. A.; AGAMA-ACEVEDO, E.; SÁNCHEZ-HERNÁNDEZ, L.; PAREDES-LÓPEZ, O. Isolation and Partial Characterization of Banana Starches. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, nº 47, p. 854-857, 1999.

BELLO-PÉREZ, L. A.; AGAMA-ACEVEDO, E.; SÁYAGO-AYERDI, S. G. MORENO-DAMIAN, E.; FIGUEROA, J. D. C. Some Structural, Physicochemical and Functional Studies of Banana Starches Isolated from two Varieties Growing in Guerrero, México. **Starch /Stärke**, v. 52, nº 2-3, p. 68-73, 2000.

BELLO-PÉREZ, L. A.; CONTRERAS, R. S. M.; ROMERO, M. R.; SOLORZA-FERIA, J.; JIMENEZ-APARICIO, A. Propriedades químicas y funcionales del almidón modificado de plátano *Musa paradisiaca* L. var. Macho. **Agrociência**. nº 36, p.169-180, 2002.

BELLO-PÉREZ, L. A.; GARCÍA-SUÁREZ, F. J. L.; FLORES-HUICOCHEA, E. Aislamiento de almidón de plátano: escala de planta piloto e industrial. In: LAJOLO, F. M. e MENEZES, E. W., **Carbohidratos em Alimentos Regionales Iberoamericanos**. Editora da USP, São Paulo, p.646, 2006a.

BELLO-PÉREZ, L. A.; MONTEALVO, M. G. M.; ACEVEDO, E. G. Almidón: definición, estructura y propiedades. In: LAJOLO, F. M. e MENEZES, E. W., **Carbohidratos em Alimentos Regionales Iberoamericanos**. Editora da USP, São Paulo, p.646, 2006b.

BERMUDEZ, J. J. H. Valorización de las amiláceas “no cereales” cultivadas en los países andinos: Estudio de las propiedades fisicoquímicas y funcionales de SUS almidones y de la resistencia a diferentes tratamientos estresantes. 142 Colombia: Facultad de Ingeniería de los Alimentos. Universidad de Bogotá. 150p. **Trabalho de graduação**. Colômbia, 1997.

BERRY, C. S. Resistant starch. formation and measurement of starch that survives exhaustive digestion with amylolytic enzymes during the determination of dietary fiber. **Journal of Cereal Science**, v. 4; p. 301–314, 1986.

BERTOFT, E. On the nature of categories of chains in amylopectin and their connection to the super helix model. **Carbohydrate Polymers**, v. 57, p. 211-224, 2004.

BETANCUR-ANCONA, D., L. CHEL-GUERRERO; E. HERNÁNDEZ-CAÑIZAREZ. Acetylation and characterization of *Canavalia ensiformis* starch. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 45; p. 378-382, 1997.

BHATTACHARYA, S.; BHATTACHARYA, S. Rheology of cooked debranned maize flour suspensions. **Journal of Food Engineering**, v. 27, p. 97-105, 1996.

BLAHOVEC, J. Sorption isotherms in materials of biological origin mathematical and physical approach. **Journal of Food Engineering**, v. 65, p. 489-495; 2004.

BLASZCZAK, J. F.; KISELEVA, V. I.; YURYEV, V. P.; SERGEEV, A. I.; SADOWSKA, J. Effect of high pressure on thermal, structural and osmotic properties of waxy maize and hylon VII starch blends. **Carbohydrate Polymers**, nº 68(3), p.387-396, 2007.

BLIGH, E.G.; DYER, W.J. A rapid method for total lipid extraction and purification. **Canadian Journal of Biochemistry and Physiology**, nº 37, p. 911-917, 1959.

BOURNE, M. C. **Food texture and viscosity: concept and measurement**. New York: Academic Press, p. 324, 1982.

BRANCO, I. G. **Estudo do comportamento reológico de misturas ternárias com sucos de manga, laranja e cenoura**. Unicamp, Campinas, SP. Tese de Doutorado, 163p. 2001.

BRANCO, I. G.; GASPARETTO, C. A Response surface methodology applied to the study of temperature effect on the rheological behavior of ternaries mixtures with mango pulp and orange and carrot juices. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 23, p.166-171. 2003.

BRANDUP, J.; IMMERGUT, E. **Concentration dependence of the viscosity of dilute polymer solutions: Huggins and Schulz-Blaschke coefficients**. Em: Polymer Handbook, 3ª edição. John Willey and Sons, New York, p.183-184, 1989.

BRASIL. Resolução nº 12/78 da Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**. Poder Executivo, Brasília, 24 de julho de 1978.

BRASIL. Portaria nº 540 - SVS/MS, de 27 de outubro de 1997. Regulamento Técnico: Aditivos Alimentares - definições, classificação e emprego. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**. Poder Executivo, Brasília, 28 de outubro de 1997.

BROUILLET-FOURMAM, S.; CARROT, C.; MIGNARD, N. Gelatinization and gelation of corn starch followed by dynamic mechanical spectroscopy analysis. **Rheological Acta**, v. 42, p.110-117, 2003.

BROUNS, F.; ARRIGONI, E.; LANGKILDE, A. M.; VERKOOIJEN, I.; FÄSSLER, C.; ANDERSSON, H.; KETTLITZ, B.; VAN, N. M.; PHILIPSSON, H.; AMADO, R. Physiological and metabolic properties of a digestion resistant maltodextrin, classified as type 3 retrograded resistant starch. **Journal of Agricultural Food Chemistry**, nº 55(4), p.1574-1581, 2007.

CAIRNS, P.; BOGRACHEVA, T. Y.; RING, S. G.; HEDLEY, C. L.; MORRIS, V. J. Determination of the polymorphic composition of smooth pea starch. **Carbohydrate Polymers**, nº 32, p. 275-282, 1997.

CARDENETTE, G. H. L. **Produtos derivados de banana verde (*Musa spp.*) e sua influência na tolerância à glucose e na fermentação colônica**. São Paulo-SP,

2006. Tese de doutorado. Faculdade de Ciências Farmacêuticas Universidade de São Paulo. 2006.

CARVALHO FILHO, M. A. S. **Preparação e estudo termoanalítico dos cinamatos de terras raras, exceto (escândio), no estado sólido.** Universidade Estadual Paulista, Araraquara, Tese de Doutorado, 145p. 2000.

CASSINI, A. S.; MARCZAK, L. D. F.; NOREÑA, C. P. Z. Water adsorption isotherms of texturized soy protein. **Journal of Food Engineering**, nº 77, p.194-199, 2006.

CEREDA, M. P. et al. Polvilho Azedo. In: BORZANI, W. **Biotecnologia Industrial.** São Paulo: Edgard Blucher/Ed. da Universidade de São Paulo, 2001. v.3, Cap.20, p.413-460. 2001.

CEREDA, M., VILPOUX, O. F. **Tecnologia, usos e potencialidades de tuberosas amiláceas latino americanas.** Fundação Cargill, São Paulo, v.3, 711p. 2003.

CHAMP, M.; FAISANT, N. Resistant starch: analytical and physiological aspects. **Boletim do SBCTA**, v. 30, nº1, p. 37-43, 1996.

CHAMP, M.; KOZLOWSKI, F.; LECANNU, G. In vivo and in vitro methods for resistant starch measurement. In: McCleary V, Prosky L. **Advanced dietary fibre technology.** Oxford: Blackwell Science. p.106-19, 2001.

CHAPLIN, M. **Polysaccharide Hydratation.** Disponível em: <<http://www.lsbu.ac.uk/water/hysta.html>> Acesso em: 28/05/2010.

CHEN, C.; JAYAS, D.S. Evaluation of the GAB equation for the isotherms of agricultural products. **Transactions of ASAE.** v. 41, n. 6, p. 1755-1760, 1998.

CHIANG, B.H.; CHU, W.C.; CHU, C.L. A pilot scale study for banana starch production. **Starch/Stärke**, Weinheim, v.39, nº1, p.5-8, 1987.

CHIRIFE, J., IGLESIAS, H. A. Equations for fitting water sorption isotherms of foods: part 1. A review. **Journal of Food Technology.** 13, 159–174.; 1978.

CHRISTIANSON, D.D.; BAGLEY, E.B. Yield stress in dispersions of swollen, deformable corn starch granules. **Cereal Chemistry**, v.61(6), p. 500-503, 1984.

CIACCO, C. F.; CRUZ, R. Fabricação do amido e sua utilização. São Paulo: Secretaria de Indústria e Comércio. **Ciência e Tecnologia**, p.152, 1982.

CONDE-PETIT, B.; NUESLI, J.; HANDSCHIN, S.; ESCHER, F. Comparative characterisation of aqueous starch dispersions by light microscopy, rheometry and iodine binding behaviour. **Starch/Stärke**, v. 50, nº 5, p.184-192, 1998.

CORDENUNSI, B. R.; MENEZES, E. W.; MOTA, R. V. da; LAJOLO, F. M. Composição em carboidratos em banana verde e madura de diferentes cultivares. Seminário del Proyecto de Investigación Precompetitiva CYTED XI.8. Quito. **Anais da Conferência realizada em Baños**. Equador 1998, p.15-22, 2000.

CORDENUNSI, B. R.; LAJOLO, F. M.; MENEZES, E. W. Utilização de novas técnicas de microscopia na caracterização do amido. **Carboidratos em Alimentos Regionales Iberoamericanos**. Editora da USP, São Paulo, p.646, 2006.

CRAIG, S. A. S.; MANINGAT, C. C.; SEIB, P. A.; HOSENEY, R. C. Starch paste clarity. **Cereal Chemistry**, nº 66, p.173-182, 1989.

CZECHOWSKA-BISKUP, R.; ROKITA, B.; LOTFY, S.; ULANSKI, P.; ROSIAK, J. M. Degradation of chitosan and starch by 360-kHz ultrasound. **Carbohydrate Polymers**, nº 60, p.175-184, 2005.

da COSTA, J. M. C; MEDEIROS, M. F. D; DA MATA, A. L. M. L. Isotermas de adsorção de pós de beterraba (*Beta vulgaris* L.), abóbora (*Cucurbita moschata*) e cenoura (*Daucus carota*) obtidos pelo processo de secagem em leito de jorro, estudo comparativo. **Revista Ciência Agronômica**, v. 34, nº 1, p. 05-09, 2003.

da COSTA, J.M.C SCHER, J.; HARDY, J. Influência do nível de hidratação na distribuição granulométrica de farinhas de trigo: uso da técnica de difração laser **Revista Ciência Agronômica**, v. 34, n. 2; p. 173 – 177, 2003.

de la TORRE-GUTIÉRREZ, L. Extracción y caracterización físico química y funcional del almidón de plátano cuadrado, *Musa balbisiana* CollaMSc. **Thesis, Universidad Autónoma de Yucatán**. México, p.38-43, 2004.

de la TORRE-GUTIÉRREZ, L. de; CHEL-GUERRERO, L. S.; BETANCUR-ANCONA, D. Functional properties of square banana (*Musa balbisiana*) starch. **Food Chemistry**, nº 106, p.1 138-1144, 2008.

DEBNATHA, S.; HEMAVATHYA, J.; BHATB, K.K. Moisture sorption studies on onion powder. **Food Chemistry**, nº 78, p. 479-482, 2002.

DITCHFIELD, C. **Estudo do processamento contínuo do purê de banana**. Escola Politécnica. Universidade de São Paulo. Tese de doutorado. São Paulo, 2004.

DOUBLIER, J-L.; LLAMAS, G.; LE MEUR, M. A rheological investigation of cereal starches pastes and gels. Effects of pasting procedures. **Carbohydrates polymers**, v7. p.251-275, 1987.

DREHER, M. I. et al. Buffalo gourd root starch II. Rheologic behaviours, freeze-thaw stability for use in food products. **Starche/Stärke**, v. 35, p.157-162, 1983.

EERLINGEN R. C.; DECEUNINCK, M. E.; DELCOUR, J. A. Enzyme-resistant starch II. Influence of amylose chain length on resistant starch formation. **Cereal Chemistry**, nº 70, v. 3, p. 345-350, 1993.

EGGLESTON, G.; SWENNEN, R.; AKONI, S. Physicochemical studies on starches isolated from plantain cultivars, plantain hybrids and cooking bananas. **Starch/Stärke**. nº 44, p.121-128, 1992.

EIRICH, F.; RISEMAN, J. Some remarks on the first interaction coefficient of the viscosity-concentration equation. **Science Journal Polymer**, v. 4, p. 417-434, 1949.

ELIASSON, A. C. **Starch in food – Structure, function and applications**. New York; Boca Raton, CRC Press. 2004.

ENGLYST, H.N.; WIGGINS, H.S.; CUMMINGS, J.H. Determination of the non-starch polysaccharides in plant foods by gas-liquid chromatography of constituent sugars as alditol acetates. **Analyst**, nº 107, p.307–318; 1982.

ENGLYST, H.N.; CUMMINGS, J.H. Digestion of the polysaccharides of some cereal foods in the human small intestine. **American Journal of Clinical Nutrition**, v. 42, p. 778–87, 1985.

ENGLYST, H.N.; CUMMINGS, J.H. Digestion of the carbohydrates of banana (*Musa paradisiaca sapientum*) in the human small intestine. **American Journal of Clinical Nutrition**, v. 44, p. 42–50, 1986.

ENGLYST, H.N.; CUMMINGS, J.H. Digestion of polysaccharides of potato in the small intestine of man. **American Journal of Clinical Nutrition**, nº 45, p. 423-431, 1987.

ENGLYST, H. N; KINGMAN, S. M.; CUMMINGS, J.H. Classification and Measurement of nutritionally important starch fractions. **European Journal of Clinical Nutrition**, v. 46, nº2, p.33-50, 1992.

FAEP. Federação da Agricultura do Estado do Paraná. Hortiquidade. **Cartilha de classificação de frutas - Banana**. Disponível em: <<http://www.faep.com.br/comissoes/frutas/cartilhas/frutas/banana.htm>> Acesso em: 11/10/2010.

FAISANT, N.; CHAMP, M.; COLONNA, P.; BULEON, A.; MOLIS. C.; LANGKILDE, A.M.; SCHWEIZER, T. ; FLOURIE, B.; GALMICHE, J.P. Structural features of resistant starch at the end of the human small intestine. **European Journal of Clinical Nutrition**, v. 47; p. 285–96, 1993.

FAISANT, N. BULÉON. A.; COLONNA, P.; MOLIS C, LARTIGUE, S.; GALMICHE, J.P, CHAMP, M. Resistant starch determination adapted to products containing high level of resistant starch. **Science des Aliments**, v. 15, p. 83-89, 1995.

FAO. Food and Agriculture Organization of the United Nations. FAOSTAT statistic database, 2010. In: EMBRAPA Mandioca e Fruticultura. Atualizado em 16/12/2009. Acesso em 15/01/2010. Disponível em: <http://www.cnpmf.embrapa.br/plasilhas/Bananas_Mundo_2008.pdf> Acesso em 17/10/2010>.

FAO. Food and Agriculture Organization of the United Nations, FAOSTAT statistic database, 2009. Banana Statistics 2009; CCP:BA/TF 09/ CRS1. Disponível em <<http://www.fao.org/>>. Acesso em: 14/04/2010.

FARIA-TISCHER, P. C. S. **Estrutura química, propriedades reológicas e atividade antiviral das galactanas sulfatadas das algas vermelhas *Meristiella gelidium* e *Gymnogongrus griffithsiae* (gigartinales)**. Universidade Federal do Paraná. Tese de doutorado. Curitiba – PR, 2006.

FENNEMA, O. **Química de los Alimentos**. 2ª Edição. Editorial Acribia. Espanha, 2000. 1258p.

FLOROS, J. D.; LIANG, H. Acoustically assisted diffusion through membranes and biomaterials. **Food Technology**, p.79-84, 1994.

FRANÇA, A. B. **Influência do método de preparação e performance catalítica para os catalisadores de Pd-La₂O₃-Al₂O₃ aplicados na forma autotérmica do metano**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de São Carlos. UFSCar. São Paulo-SP, 2008.

FREITAS, M. C. J.; TAVARES, D. Q. Caracterização do grânulo de amido de bananas (Musa AAA-nanicão e Musa AAB-terra). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 25, n. 2, p.217-222, 2005.

GALLANT, D.; BOUCHET, B.; BALDWIN, P. M. Microscopy of starch: evidence of a new level of granule organization. **Carbohydrate Polymers**, v.32, p.177-191, 1997.

GIDLEY, M. J. Factors affecting the crystalline type (A-C) of native starches and model compounds: a rationalization of the observed effects in terms of polymorphic structure. **Carbohydrate Research**, nº 161, p. 301-304, 1987.

GONI, I.; GARCIA-DIZ, E.; MANAS, E.; SAURA-CALIXTO, F. **Food chemistry**, nº56, p. 445-449, 1996.

GONZÁLEZ-SOTO, R. A.; MORA-ESCOBETO, R.; HERNANDEZ-SANCHEZ, H.; SANCHEZ- RIVERA, M.; BELLO PEREZ, L. A. The influence of time and storage temperature on resistant starch formation from autoclaved debranched banana starch. **Food Research International**, nº 40, v. 2; p. 304-310, 2007.

GOULA , A. M.; KARAPANTSIOS, T. D.; ACHILIAS, D. S.; ADAMOPOULOS, K. G. Water sorption isotherms and glass transition temperature of *spray* dried tomato pulp. **Journal of Food Engineering**, nº 85, p. 73-83, 2008.

GOUVEIA, J. P. G.; DO NASCIMENTO, J.; ALMEIDA, F. A. C.; DA SILVA, M. M.; FARIAS, E. S.; DA SILVA, F. L. H. Modelos matemáticos para ajuste das isotermas de dessorção da polpa de banana da variedade prata. **Engenharia Agrícola**, v.24, nº3, p.799-806, 2004.

GRANDFELDT, Y.; WU, X.; BJÖRCK, I. Determination of glycaemic index; some methodological aspects related to the analysis of carbohydrate load and characteristics of the previous evening meal. **European Journal of Clinical Nutrition**, nº 60(1), p.102-112, 2006.

GUILBOT, A.; MERCIER, C. **Starch in the polysaccharides**. Editora O. Aspinall. Academic Press. New York, p.209-282, 1985.

GUERRERO, S. N.; ALZAMORA S. M. Effect of pH, temperature and glucose addition on flow behaviour of fruit purées I. Banana purée. **Journal of Food Engineering**, v. 33, p.239-256, 1997.

HAMINIUK, C. W. I. **Estudo do comportamento reológico e colorimétrico de misturas ternárias e sistemas pécticos de polpas de morango, amora-preta e framboesa**. Universidade Federal do Paraná. Tese de doutorado. Curitiba – PR, 2007a.

HAMINIUK, C. W. I.; SIERAKOWSKI, M-R.; BRANCO I. G.; MACIEL, G. M.; MASSON, M. L. Rheological study of ternary mixtures and pectic gels of red fruit pulps. **International Journal of Food Science and Technology**. v. 42, p. 629–639. 2007b.

HAMINIUK, C. W. I.; SIERAKOWSKI, M. R.; IZIDORO, D. R.; MACIEL, G. M.; SCHEER, A.P.; MASSON, M. L. Comportamento reológico de sistemas pécticos de polpa s de frutas vermelhas. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 29, n.1, p. 225-231, 2009.

HAN, X. Z. et al. Influence of maize starch granule-associated protein on the rheological properties of starch pastes. Part II. Dynamic measurements of viscoelastic properties of starch pastes. **Carbohydrate Polymers**, v. 49, n. 3, p. 323-330, 2002.

HARALAMPU, S. G. Resistant starch—a review of the physical properties and biological impact of RS3. **Carbohydrate Polymers**, v. 41, p.285–292, 2000.

HEBRARD,A.; OULAHNA,D.; GALET,L.; CUB,B.; ABECASSIS,J.; FAGES.J. Hydration properties of durum wheat semolina: Influence of particle size and temperatura. **Powder Tecnology**, v.130, p.211-218; 2003.

HENDERSON, S. M. A basic concept of equilibrium moisture. **Agricultural Engineering**, v. 33, p. 29–32; 1952.

HERMANS

SON,A.M.; SVEGMARK, K.Developments in the understanding of starch functionality.**Trends in Food Science and Technology**, v.7, p. 345 – 53, 1996.

HIZUCURI, S., TAKEDA, Y., MARUTA, N.; JULIANO, B.O. Molecular structures of rice starches. **Carbohydrate Research**, p. 227-235;1989.

HOLDSWORTH, S. D. Applicability of rheological models to the interpretation of flow and processing behaviour of fluid food products. **Journal of Texture Studies**, v. 2, p. 393-418, 1971.

HOOVER, R.; SOSULSKI, F. W. Composition, structure, functionality and chemical modification of legume starches: a review. **Canadian Journal of Physiology and Pharmacology**. v.69, p.79-72, 1991.

HOOVER, R.; SAILAJA, Y.; SOSULSKI, F. Characterization of starches from wild and long grain brown rice. **Food Research International**, v. 29, p. 99–107, 1996.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, In: EMBRAPA Mandioca e Fruticultura. Produção Agrícola Municipal, 2008. Consultado em: 05/01/2010. Disponível em: <http://www.cnpmf.embrapa.br/planilhas/Banana_Brasil_2008.pdf>. Acesso em: 18/10/2010.

IBARZ, A., BARBOSA-CÁNOVAS, G. V. Operaciones unitarias en la ingeniería de alimentos. **Technomic. Publishing companing**, p.85 – 204, 1996.

IIDA, Y.; TUZIUTI, T.; YASUI, K.; TOWATA, A.; KOZUKA, T. Control of viscosity in starch and polysaccharide solutions with ultrasound after gelatinization. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, nº 9, p.140-146, 2008.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz: Métodos químicos e físicos para análises de alimentos**. Brasília, v.1, 4ª Edição, p.1018, 2005.

IONASHIRO, M. **Fundamentos de Termogravimetria e Análise térmica Diferencial/Calorimetria Exploratória Diferencial**. 1ª edição. São Paulo: Giz, p.80, 2005.

IZIDORO, D.R.; DEMCZUK JUNIOR, B.; HAMINIUK, C.W.I.; SIERAKOWSKI, M.R.; FREITAS, R.J.S.; SCHEER, A.P.; Granules morphology and rheological behaviour of green banana (*Musa cavendishii*) and corn (*Zea mays*) starch gels. **Ciência e Agrotecnologia**, v.31, nº5; p.1443-1448, 2007a.

IZIDORO, D. R. I. **Influência da polpa de banana (*Musa cavendishii*) verde no comportamento reológico, sensorial e físico-químico de emulsão**. Universidade Federal do Paraná, Curitiba-PR, Dissertação de mestrado. p.147, 2007b.

IZIDORO, D.R.; DEMCZUK JUNIOR, B.; HAMINIUK, C.W.I.; SIERAKOWSKI, M.R.; FREITAS, R.J.S.; SCHEER, A.P. Granules morphology and rheological behaviour of green banana (*Musa cavendishii*) and corn (*Zea mays*) starch gels. **Ciência e agrotecnologia**, v. 31, n. 5; p. 1443-1448, 2008.

JAAFAR, F.; MICHALOWSKI, S. Modified BET equation for sorption/desorption isotherms. **Drying Technology**, v. 8, nº 4, p. 811-827, 1990.

JAMBRAK, A. R.; HERCEG, Z.; SUBARIC D.; BABIC, J.; BRNCIC M.; BRNCIC, S. R.; TOMISLAV B.; CVEK, D.; TRIPALO, B.; GELO, J. Ultrasound effect on physical properties of corn starch. **Carbohydrate Polymers**, nº 79, p. 91-100, 2010.

JANE, J.-L.; WONG, K.-S.; MCPHERSON A. E. Branch-structure difference in starches of A- and B-type X-ray patterns revealed by their Naegeli dextrans. **Carbohydrate Research**, nº 300, p. 219-227, 1997.

JI, I.; SEETHARAMAN, K.; WHITE, P. J. Optimizing a small-scale corn starch extraction method for use in laboratory. **Cereal Chemistry**, v.1, nº 81, p. 55-58, 2004.

JUAREZ-GARCIA, E.; AGAMA-ACEVEDO, E.; SAYAGO-AYERDI, S. G., RODRIGUEZ- AMBRIZ, S. L.; BELLO-PE´REZ, L. A. Composition, digestibility and application in breadmaking of banana flour. **Plant Foods for Human Nutrition**. v. 61; p.131-137, 2006.

KAYISU, K.; HOOD, L. F. Molecular structure of banana starch. **Journal of Food Science**, nº 46, p.1894-1897, 1981.

KLUG, H. P.; ALEXANDER, L. E. **X-Ray diffraction procedures: for polycrystalline and amorphous materials**. 2ª Edição. New York: John Wiley & Sons, 1974. p.656.

KNORR, D.; ZENKER, M.; HEINZ V.; UN LEE, D. Applications and potential of ultrasonics in food processing. **Trends in Food Science and Technology**, nº 15, p. 261-266, 2004.

KOBAYASHI, S.; SCHWARTZ, S.J.; LINEBACK, D. R. Comparison of structures of amylopectins from different wheat varieties. **Cereal Chemistry**, p. 63-71; 1986.

KROKIDA, M.K.; MAROULIS, Z.B.; RAVACOS, G.D. Rheological properties of fluid fruit and vegetable puree products: compilation of literature data. **International Journal of Food Properties**. v.4, p.179–200, 2001.

LABUZA, T. P. Sorption Phenomena in Foods. **Food Technology**, v.22, p.268- 272, 1975.

LABUZA, T.P. Sorption phenomena in foods. **Food Technology**. v. 22, p. 263-272, 1986.

LACERDA, L. G. **Uso de técnicas termo-analíticas na caracterização da hidrólise enzimática parcial de amidos de matérias-primas tropicais**. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Dissertação de mestrado. p.81, 2006.

LAGARRIGUE, A.; ALVAREZ, G. The rheology of starch dispersions at high temperatures and high shear rates: a review. **Journal of Food Engineering**. nº 50, p. 189-202, 2001.

LAJOLO, F. M.; SAURA-CALIXTO, F; WITTIG DE PENNA, E., MENEZES, E.W. **Fibra dietética en Iberoamérica: Tecnología y salud. Obtención, caracterización, efecto fisiológico y aplicación en alimentos**. Proyecto CYTED XI.6 "Obtención y caracterización de fibra dietética para su aplicación en regímenes especiales"/ CNPq. Editora Varela, São Paulo (SP). 469p, 2001.

LAJOLO, F. M.; MENEZES, E. W. Ed. Carbohidratos en alimentos regionales iberoamericanos. Proyecto CYTED/CNPq XI.18 "**Composición, Estructura, Propiedades Biológicas de Carbohidratos y su Utilización en Alimentos**". EDUSP, São Paulo, p.648, 2006.

LAPASIN, R.; PRICL, S. **Rheology of industrial polysaccharides: theory and applications**. Glasgow, London: Blackie Academic and Professional, Chapman & Hall. 1ª Edição, p.620, 1995.

LEACH, H. W.; McDOWEN, L. D.; SCHUCH, T. J. Structure of the starch granule. I. Swelling and solubility patterns of various starches. **Cereal Chemistry**, v. 36, nº 6, p. 534-549, 1959.

LII, C. Y.; CHANG, S. M.; YOUNG, Y. L. Investigation of the physical and chemical properties of banana starches. **Journal of Food Science**, v. 47, p. 1493-1497, 1982.

LING, L. H.; OSMAN, E. M.; FERNANDES, J. B.; REILLY, P. J. Physical properties of starch from cavendish banana fruit. **Starch/Stärke**, nº 34, p.184-188, 1982.

LIONETTO F.; MAFFEZZOLI A.; OTTENHOF M-A.; FARHAT I. A.; MITCHELL, J. R. Ultrasonic investigation of wheat starch retrogradation. **Journal of Food Engineering**, v.75, p.258-266, 2006.

LUCAS, E.F.; SOARES, B.G.; MONTEIRO, E.E.C. **Caracterização de Polímeros**. Epapers, Rio de Janeiro, RJ. p. 125-149, 2001.

MACHADO, A. V.; ARAÚJO, F. M. M. C.; PEREIRA, J. Efeito do escaldamento nas propriedades microscópicas e de cristalinidade do polvilho azedo. **Revista Verde**, v.5, n. 2, p. 169 – 174; 2010.

MARCOTTE, M.; HOSHAHLI, A. R. T.; RAMASWAMY, H. S. Rheological properties of selected hydrocolloids as a function of concentration and temperature. **Food Research International**. v. 34, p. 695-703, 2001.

MARK, J. E. **Polymer data handbook**. Oxford University Press, Inc. New York, 1999.

MARTINEZ, C.; CUEVAS, F. Evaluación de la calidad culinaria y molinera del arroz. **Guia de estudo**. CIAT, 1989.

MASON, T. J. Power ultrasound in food processing. The way forward. em: Povey, M. J. W. and Mason T.J. (eds), **Ultrasound in Food Processing**, London: Chapman & Hall. p.105-126, 1998.

MATHLOUTHI, M.; ROGÉ, B. Water vapor sorption isotherms and the caking of food powders. **Food Chemistry**, v.82, p.61-71, 2003.

MAZZA, G.; LEMAGUER, M. Dehydration of onion: some theoretical and practical considerations. **Journal of Food Technology**, v.15, p.181-194; 1980.

MCCARTHY, M. J.; WANG, L.; MCCARTHY, K. L.; RAO, M. A.; RIZVI, S. S. H.; DATTA, A. K. **Engineering properties of foods**, Taylor & Francis, 3ª Edição, p.738, 2005.

McCLEARLY, B. V. E.; MONAGHAN, D. A. Measurement of resistant starch. **Journal of AOAC International**. v.85, nº03, p.665-675, 2002.

MCCLEMENTS, J. **Food Biopolymers and Colloids Research Laboratory**. University of Massachusetts Amherst. Disponível em: <<http://www-unix.oit.umass.edu/~mcclemen/581Rheology.html>>. Acesso em: 12/12/2010.

MCMINN, W. A. M. **Transport and thermophysical property variations during the convective drying of starch materials**. Tese de doutorado. School of Chemical Engineering, Queen's University Belfast, UK; 1999.

MEGAZYME, **Resistant Starch Assay Procedure**. K-STAR 05/2008.AOAC Method 2002.02. AACC Method 32-40. Megazyme International Ireland Limited, 2008.

MESTRES, C. Los estados físicos del almidón. In: Conferencia Internacional del Almidón, Quito. **Anais Quito 1996**. p.2, 1996.

MUCCILLO, R. C. S. T. **Caracterização e avaliação de amido nativo e modificado de pinhão mediante provas funcionais e térmicas**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Tese de doutorado. Porto Alegre – RS, 2009.

MUIR, J.G.; O'DEA, K. Measurement of resistant starch. Factors affecting the amount of starch escaping digestion in vitro. **American Journal of Clinical Nutrition**, v. 56, p.123–127, 1992.

MULET, A.; CÁRCEL, J. A.; SANJUAN, N.; BON, J. New food drying Technologies – Use of ultrasound. **Food science and Technology International**, nº 9, p. 215-218, 2003.

MURALIDHARA H. S.; ENSMINGER, D.; PUTNAM, A. Acoustic dewatering and drying (low and high frequency): State of the art review. **Drying Technology**, nº 3(4), p. 529-566, 1985.

MURPHY, M. M.; SPUNGEN, D. J.; BIRKETT, A. Resistant starch intakes in the United States. **Journal of American Dietetic Association**, nº 108, p. 67-78, 2008.

NAÉ, H.N. Introduction to rheology. In: **Rheological Properties of Cosmetics and Toiletries** (edited by D. Laba). p. 9–33. New York: Marcel Dreker, 1993.

NGUYEN, Q.D.; JENSEN, C.T.B.; KRISTENSEN, P.G. Experimental and modelling studies of the flow properties of maize and waxy maize starch pastes. **Chemical Engineering Journal**, v. 70, p.165-171, 1998.

NIMSUNG, P.; THONGNGAM, M.; NAIVIKUL, O. Composition, morphological and thermal properties of green banana flour and starch. 45th **Kasetsart University annual conference**, 30th Januarye 2nd February 2007. Kasetsart, Thailand: Kasetsart University; 2007.

NUNES, L.S; DUARTE, M. E. M.; MATA, M. E. R. M. C. Avaliação do comportamento higroscópico de amido de inhame. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v.11, n. 2, p.149-158, 2009.

NÚÑEZ-SANTIAGO, M. C.; BELLO-PÉREZ, L. A.; TECANTE, A. Sweetening-solubility characteristics, granule size distribution and rheological behaviour of banana (*Musa paradisiaca*) starch. **Carbohydrate polymers**, nº 56, p. 65-75, 2004.

NURUL, M.I.; AZEMI, B.M.N.M.; MANAN, D.M.A. Rheological behaviour of sago (*Metroxylon sago*) starch paste. **Food chemistry**, v.64, p. 501-505, 1999.

OKECHUKWU, P.E.; RAO, M.A. Influence of granule size on viscosity of cornstarch suspension. **Journal of Texture Studies**, v. 26, p. 501-516, 1995.

OLIVEIRA DO NASCIMENTO, J. R.; JUNIOR, A. V.; BASSINELLO, P. Z.; MAINARDI, J. A.; PURGATO, E. LAJOLO, F. M. Beta-amylase expression and starch degradation during banana ripening. **Postharvest Biology and Technology**, nº 40-01, p. 41-47, 2006.

OLIVEIRA, T. M.; PIROZI, M. R.; BORGES, J. T. da S.; GERMANI, R.; FONTES, M. P. F. Caracterização Do Amido De Grão-De-Bico. (*Cicer arietinum* L.) **Boletim CEPPA**, v.27, n º1, p. 27-42, 2009.

OSORIO-DIAZ, P.; AGUILAR-SANDOVAL, A.; AGAMA-ACEVEDO, E., RENDON-VILLALOBOS, R.; TOVAR, J.; BELLO-PE´REZ, L. A. Composite durum wheat flour/plantain starch white salted noodles: Proximal composition, starch digestibility, and indigestible fraction content. **Cereal Chemistry**, v. 85(3), p. 339-343, 2008.

OSWIN, C. R. The kinetics of package life III. The isotherm. **Journal of Chemical Industry**, nº 65, p. 419-421, 1946.

PAPINI, C. J.; LEAL NETO, R. M. Análise granulométrica de pós metálicos por difração de laser via seca. 17º CBECIMat. **Anais** do Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz do Iguaçu, PR, Brasil, 15 a 19 de Novembro de 2006.

PAREDES-LÓPEZ, O., BELLO-PÉREZ, L. A., LÓPEZ, M. G. Amylopectin: Structural, gelatinization and retrogradation studies. **Food Chemistry**, v. 50, p. 411–418; 1994.

PARKER, R.; RING, S. G. Aspects of the physical chemical of starch. **Journal of Cereal Science**, v. 34, p. 1-17, 2001.

PATEL, R.P.; PATEL, M. P.; SUTHAR, A.M. *Spray drying technology: an overview*. **Indian Journal of Science and Technology**, v. 2 n. 10, 2009.

PELEG, M. Assessment of a semi-empirical four parameter general model for sigmoid moisture sorption isotherms. **Journal of Food Process Engineering**, nº 16, p. 21-37, 1993.

PELEGRINE, D. H., SILVA, F. C., GASPARETTO, C. A. Rheological behavior of pineapple and mango pulps, **LWT—Food Science and Technology**. v.35, p.645–648, 2002.

PENG, G.; CHEN, X.; WU, W.; JIANG, X. Modeling of water sorption isotherm for corn starch. **Journal of Food Engineering**, nº 80, p. 562-567, 2007.

PEREIRA, L. B. **Caracterização de suspensões e géis de amido de amaranto: efeito da adição de sacarose e NaCl nas propriedades reológicas e térmicas**. Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas. UNICAMP, Campinas, SP. Dissertação de mestrado. p.167, 2004.

PÉREZ-SIRA E. Characterization of starch isolated from plantain (*Musa paradisiaca normalis*). **Starch/Stärke**, nº49, p.45-49, 1997.

PÉREZ, S.E., LARES, M.; GONZÁLEZ, Z. Characterization of starch isolated from White and dark sorghum. **Starch/Stärke**, v.49. p. 103-106, 1997.

PÉREZ, E.; BREENE, W.; BAHANASEY, Y. Gelatinization profiles of Peruvian carrot, cocoyam and potato starches a measured with Brabender Viscoamylograph, Rapid Viscoanalyzer and Differential Scanning Calorimeter. **Starch/Stärke**, v. 50; p.14-16; 1998.

PORTENLAENGER, G.; HEUSINGER, H. The influence of frequency on the mechanical and radical effects for the ultrasonic degradation of dextrans. **Ultrasonics Sonochemistry**, nº 4, p.127-130, 1997.

RAMASWAMY, H.S.; BASAK, S.; ABBATEMARCO, C.; SABLABI, S.S. Rheological properties of gelatinized starch solutions as influenced by thermal processing in an agitating retort. **Journal of Food Engineering**, v. 25, p.441-454, 1995.

RAO, V.G.; PFOST, H.B. **Physical properties related to drying 20 grains**. *ASAE paper no. 78*. St. Joseph, Michigan: American Society of Agricultural Engineers. 3539;1978.

RAO, M. A.; COOLEY, H. J. Applicability of flow models with yield for tomato concentrates. **Journal of Food Process Engineering**, nº 3, v. 6, p. 159-173, 1982.

RAO, M. A.; RIZVI, S. S. **Engineering properties of foods**, New York, Marcel Dekker, 1986.

RIGANAKOS, K. A.; DEMERTZIS, P. G.; KONTOMINAS, M. G. Water sorption by wheat and soy flour: comparison of three methods. **Journal Cereal Science**, nº20, p.101-106, 1994.

RING, S. G.; COLONNA, P.; I' ANSON, K. J.; KALICHEVSKY, M. T.; MILES, M. J.; MORRIS, V. J.; ORFORD, P. D. The gelation and crystallization of amylopectin. **Carbohydrate Research**, nº.162, p. 277-293, 1987.

ROBERTS, S. A.; CAMERON, R. E. The effects of concentration and sodium hydroxide on the rheological properties of potato starch gelatinization. **Carbohydrate Polymers**, v. 50, n. 2, p. 133-143, 2002.

ROCHA, T. S.; DEMIATE, I. M.; FRANCO, C. M. L. Características estruturais e físico-químicas de amidos de mandioca-salsa (*Arracacia xanthorrhiza*). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 28, nº 3; 620-628; 2008.

RODRIGUES, M. G. V. **Melhoramento genético da bananeira visando resistência à Sigatoka amarela e negra**, Publicado em: 20/05/2004. Disponível em: <<http://www.todafruta.com.br>>. Acesso em: 18/10/2010.

ROSS-MURPHY, S.B. **Rheological methods**. In H. W. S. Chan (Ed.), *Biophysical methods in food reaserch* (p.102). London: Blackwell Scientific Publications.1984.

SAJILATA, M. G.; SINGHAL, R. S.; KULKARNI, P. R. Resistant Starch-a review. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, nº 5, 2006.

SAMANIEGO-ESGUERRA, C.M.; BOAG, I.F.; ROBERTSON, G.L. Comparison of regression methods for fitting the Gab model to the moisture isotherms of some dried fruit and vegetables. **Journal of Food Engineering**, v. 13, n. 2, p. 115-133, 1991.

SÁNCHEZ-HERNANDEZ, L. **Desarrollo de un procedimiento tecnológico para la producción de maltodextrina a partir de almidón de plátano**. Instituto Tecnológico de Acapulco. México. Tese de doutorado, 1999.

SANTOS, N. A. A. **Reologia de fluídos análogos ao sangue**. Universidade do Porto. Faculdade de Engenharia. Portugal. Tese de doutorado. 2009.

SCHARAMM, G. **A practical approach to rheology and rheometry**. 2^a edição, Karlsruhe, Alemanha, 2000.

SELF, K.P.; WILKINS, T.J.; MORLEY, M.J.; BAILEY, C. Rheological and heat transfer characteristics of starch-water suspensions during cooking. **Journal of Food Engineering**, v.11. p. 291-316, 1990.

SHARMA, S. K.; MULVANEY, S.J.; RIZVI, S. S. H. **Food processing engineering theory and laboratory experiments**. United States of America: Wiley-Interscience, 2000, 348p.

SILVA, S. O.; ALVES, E. J.; LIMA, M. B.; SILVEIRA, J. R. da. Bananeira. In: BRUCKNER, C. H. **Melhoramento de fruteiras tropicais**. Viçosa: UFV, 2002. p. 101-158.

SINGH, R. P.; HELDMAN, D. R. **Introduction to food engineering**, Academic Press, San Diego, 1993.

SINGH, N.; SANDHU, K. S.; KAUR, M. Characterization of starches separated from Indian chickpea (*Cicer arietinum* L.) cultivars. **Journal of Food Engineering**, nº 63, p. 441-449, 2004.

SINIJA, V. R.; MISHRA, H. N. Moisture sorption isotherms and heat of sorption of instant (soluble) green tea powder and green tea granules. **Journal of Food Engineering**, nº 86, p. 494-500, 2008.

SIRIWONG, W.; TULYATHAN, V.; WAIPRIB, Y. Isolation and physicochemical characterization of starches from different banana varieties. **Journal of Biochemistry**, v. 27(6), p. 471-484, 2003.

SMITH, S. E. The sorption of water vapour by high polymers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 69, p.646-657, 1947.

SPIESS, W.E.L.; WOLF, W.F. The results of the COST 90 project on water activity. In R. Jowitt (Ed.), Physical properties of foods. **Applied Science Publishers**, p. 65-91, 1983.

STEFFE, J. F. **Rheological Methods in Food Process Engineering**. 2^a Edição. Freeman Press, East Lansing, Michigan State, USA. 418p. 1996.

STENEL, J. Modelling the water sorption isotherms of yoghurt powder *spray*. **Mathematics and Computers in Simulation**, v.65, p.157-164, 2004.

SUSLICK, K. S. **Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology**; 4^a Ed. J. Wiley & Sonsv New York, nº 26, p. 517-541, 1998.

SWINKELS, J. J. M. Composition and properties of commercial and native starches. **Starch/Stärke**, nº 37, p.1-5, 1985.

TACO – **Tabela Brasileira de Composição de Alimentos/NEPA** – UNICAMP. 2^a. Edição, Campinas. NEPA – UNICAMP, 105p; 2006.

TAKIZAWA, F.F. et al. Characterization of tropical starches modified with potassium permanganate and lactic acid. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 47, nº 6, p. 921-931, 2004.

TANG, H.; MITSUNAGA, T.; KAWAMURA, Y. Molecular arrangement in blocklets and starch granule architecture. **Carbohydrate Polymers**, nº 63, p. 555-560, 2006.

TEIXEIRA, M. A.V.; CIACCO, C. F.; TAVARES, D. Q.; BONEZZI, A. N. Ocorrência e caracterização do amido resistente em amidos de milho e de banana. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. v.18, nº 2, p. 246-252, 1998.

TESTER, R. F.; SOMMERVILLE, M. D. The effects of non-polysaccharides on the extent of gelatinization, swelling and alfa-amylase hydrolysis of maize and wheat starches. **Food Hydrocolloids**, v. 17, p. 41-54, 2003.

TESTER, R. F.; KARKALAS, J. QI X. Starch composition, fine structure and architecture. **Journal of Cereal Science**, nº 39(1), p.151-165, 2004.

THIES, C. **How to make microcapsules**. St Louis, Missouri: Lecture and Laboratory, 1995.

TIMMERMAN, E. O.; CHIRIFE, J.; IGLESIAS, H. A. Water sorption isotherms of foods and foodstuffs: BET or GAB parameters? **Journal of Food Engineering**, v. 48, p.19–31, 2001.

TOLABA, M. P.; PELTZER, M.; ENRIQUEZ, N.; POLLIO, M. L. Grain sorption equilibria of quinoa grains. **Journal of Food Engineering**, nº 61, p. 365-371, 2004.

TORALLES, R. P.; VENDRUSCOLO, J. L.; VENDRUSCOLO, C.T. Reologia de purê homogeneizado de pêssgo: Efeito da temperatura e concentração. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 9, p. 1-8, 2006.

TOVAR, J.; BELLO-PÉREZ, L. A; DÍAZ, P. O.; VILLALOBOS, R. R. Almidón resistente: Caracterización y análisis. In: LAJOLO, F. M. e MENEZES, E. W. **Carboidratos em Alimentos Regionales Iberoamericanos**. Editora da USP, São Paulo, p.646, 2006.

TRIBESS, T. B.; HERNANDEZ-URIBE, M. G. C.; MÉNDEZ-MONTEALVO. Thermal properties and resistant-starch content of green banana flour (*Musa Cavendishii*) produced at different drying conditions. **LWT – Food Science and Technology**. doi 10.1016/j.lwt.2008.12.017, 2009.

USDA. **Nutritive Values of Foods**. U.S. Department of Agriculture, Agricultural Research. Susan E. Gebhardt and Robin G. Thomas. Service, Nutrient Data Laboratory, Beltsville, Maryland, Disponível em: <http://www.nal.usda.gov/fnic/foodcomp/cgi-bin/list_nut_edit.pl> Acesso em 12/12/2010.

USP- Universidade Estadual de São Paulo. Introdução às medidas para farmácia. Lei de Beer. Disponível em: <<http://plato.if.usp.br/1-2004/fap0181d/Lei%20de%20Beer.htm>> Acesso em 04/08/2010.

VALLE, H. F.; CAMARGOS, M. **Yes, nós temos banana**. Editora Senac. São Paulo-SP, 2003.

VAN DEN BERG, C.; BRUIN, S. Water activity and its estimation in food systems. In L. B. Rockland, & G. F. Stewart (Eds.), **Water activity: influences on food quality**. New York, Academic Press. p.147-177, 1981.

VIEIRA, L.M. **Banana**. Centro de Sócio-economia e planejamento agrícola. Epagri/CEPA, Santa Catarina, 2009.

Von LOESECKE, H. W. **Bananas**, 2^a Edição. New York: Interscience Publishers. p.52-66, 1950.

WALISZEWSKI, K. N; APARICIO, M. A; BELLO-PÉREZ, L. A; MONROY, J. A. Changes of banana starch by chemical and physical modification. **Carbohydrate Polymers**, p. 237-242, 2003.

WEBER, F. H. **Interação físico-química entre amidos de milho e hidrolóides (goma guar e xantana) e seus efeitos nas propriedades funcionais**. Faculdade de Engenharia de Alimentos. Universidade Estadual de Campinas. Dissertação de Mestrado. Campinas, SP; 2005.

WENDLANDT, W. W. **Thermal analysis**. New York: John Wiley & Sons, 1986.

WHISTLER, R. L. **Banana starch production**. US Patent 5797985, 2p, 1998.

WILLIS, H. J.; ELDRIDGE, A. L.; BEISEIGEL, J.; THOMAS, W.; SLAVIN, J. L. Greater satiety response with resistant starch and corn bran in human subjects. **Nutrition Research**, nº 29(2), p.100-105, 2009.

WOLF, W.; SPIESS, W. E. L.; JUNG, G. Standarization of isotherm measurements. In D. Simatos, J. L. Multon (Eds.), *Properties of water in foods* The Netherlands: **Martinus Nijhoff**, p.661-679, 1985.

WOOTTON, M.; BAMUNUARACHCHI, A. Water biding capacity of comercial produced native and modified starches. **Starch/Stärke**, nº 30, p. 306-309, 1978.

WU, H.C.; SARKO A. The double helical molecular structure of crystalline amylose. **Carbohydrate Research**, p.61-67, 1978.

XU, Z.; RAPHAELIDES, S. N. Flow behavior of concentrated starch dispersions using a tube rheometer of novel design. **Journal of Texture Studies**, v.29; p. 1-13, 1998.

YUAN, R.C.; THOMPSON, D.B.; BOYER, C.D. Fine structure of amylopectin in relation to gelatinization and retrogradation behavior of maize starches from there

wx-containing genotypes in two inbred lines. **Cereal Chemistry**, v. 70, p.81-89, 1993.

ZAMORA, A. **Carbohydrates - Chemical Structure**. Disponível em: <<http://www.scientificpsychic.com/fitness/carbohydrates2.html>> Acesso em: 29 de maio de 2010.

ZHANG, P.; WHISTLER, R. L. Isolation of starch and hemicellulose from green bananas. Boston, MA. **Anais** do 22^o American Chemical Society National Meeting, 2002.

ZHANG, P.; WHISTLER, R. L.; BEMILLER, J.; HAMAKER, B. Banana starch: production physicochemical properties and digestibility - a review. **Carbohydrate Polymers**. nº59, p.443-58, 2005.

ZHAO, J.; WHISTLER, R.L. Isolation and characterization of starch from amaranth flour. **Cereal Chemistry**, v.70. p.81-89, 1994.

ZHONG, Z.; SUN, S. Thermal characterization and phase behaviour of cornstarch studied by differential scanning calorimetry. **Journal of Food Engineering**, v. 69, p. 453-459, 2005.

ZOBEL, H. F. Molecules to granules: a comprehensive starch review. **Starch/Stärke**, v. 40, nº 2, p. 44-50, 1998.

ZUCCHINI, R. R.; IAMASHITA, C. O.; CHUÍ, Q. S. H. Técnicas de separação granulométrica utilizadas para a redução das incertezas de materiais de referência. **Revista Analytica**, nº 06, 2003.

ANEXOS

ANEXO 1

DETERMINAÇÃO DA AMILOSE NO AMIDO DE BANANA VERDE

Na determinação do teor de amilose foi utilizado o método colorimétrico do iodo simplificado, que baseia na transmissão de luz através de um complexo colorido que a amilose forma ao reagir com o iodo.

As amostras de amido de banana verde foram embrulhadas em papel de filtro e mergulhadas em solução de hexano, permanecendo por 3 dias na geladeira para desengordurar. Pesou-se 0,1g da amostra desengordurada de amido, em triplicata.

Adicionou-se lentamente (para evitar a formação de grumos) 1 mL de etanol (95%), em seguida, adicionou-se 9 mL de hidróxido de sódio (1N). As soluções foram aquecidas em banho térmico a 100°C, durante 9 minutos, para gelatinização do amido.

As amostras foram resfriadas, a temperatura ambiente, por 30 minutos e as paredes dos recipientes foram lavadas com água destilada até completar o volume de 100mL. Da solução obtida, 5mL foram transferidos para outro balão volumétrico, onde adicionou-se 1 mL de ácido acético (1N), seguido de agitação. Juntou-se então 2 mL de solução de iodo¹ e o volume foi completado para 100 mL com água destilada. A suspensão foi homogeneizada e deixada em repouso por 30 minutos.

A leitura das absorbâncias do padrão, branco e amostra foi feita em espectrofotômetro digital (modelo Micronal B342), no intervalo de luz visível a 610nm. Os valores obtidos foram o resultado da média de 8 leituras. Obteve-se a curva padrão e determinou-se o conteúdo de amilose, através da equação a seguir, empregando-se o fator de diluição igual a 20:

$$\text{Amilose (\%)} = \text{Absorbância} \times \text{Coeficiente angular}_{\text{curva padrão}} \times \text{Fator de diluição}$$

¹ Solução de iodo: 0,2 g de iodo metálico (macerado com algumas gotas de água) adicionado de 2 g de iodeto de potássio (KI), adicionou-se água destilada, cobriu-se com papel alumínio e deixou-se em repouso durante 3 horas, em ambiente protegido da luz. Em seguida, transferiu-se para um balão volumétrico completando o volume até 100 mL com água destilada. Esta solução foi utilizada no mesmo dia do preparo.

ANEXO 2

DETERMINAÇÃO DO AMIDO RESISTENTE NO AMIDO DE BANANA VERDE

a) Determinação do amido não-resistente

Pesou-se 100 mg de cada amostra (duplicata) em tubo de ensaio com tampa, ao qual foi adicionado 4 mL de α -amilase pancreática (10 mg/mL). Os tubos foram agitados em agitador de tubos (vortex) e colocados em incubadora com agitação (Nova Ética – Labstore) a 37 °C no sentido horizontal alinhado a direção do movimento, com agitação contínua (100RPM) por exatamente 16 h.

Após incubação, o conteúdo foi tratado com 4 mL de etanol (99 %v/v) com agitação em agitador de tubos e centrifugados a 1500 g por 10 minutos.

Despejou-se, cuidadosamente, o sobrenadante e o decantado foi tratado com 2 mL de 50 % de etanol e agitou-se em agitador de tubos. Em seguida, adicionou-se mais 6 mL de etanol 50 %, seguido de centrifugação (3000 RPM) por 10 minutos.

O sobrenadante foi separado (guardado em recipiente identificado) e o decantado foi novamente tratado com 2 mL de etanol 50 %, seguido de agitação em agitador de tubos. Adicionou-se mais 6 mL de etanol 50 %, seguido de centrifugação (1500 g) por 10 minutos. O sobrenadante foi cuidadosamente despejado em recipiente identificado.

Todas as soluções sobrenadantes (obtidas da centrifugação da incubação inicial com os sobrenadantes obtidos das duas lavagens subseqüentes com etanol) foram combinadas (respectivamente para cada replicata). Em seguida, o volume foi ajustado para 100 mL com solução tampão acetato 100 mM (pH 4,5) em frasco volumétrico e misturado bem.

Alíquotas de 0,1 mL dessa solução foram incubadas, em duplicata, com 10 μ L do reagente AMG (300 U/mL) por 20 minutos a 50 °C. Adicionou-se 3 mL do reagente GOPOD e os tubos foram incubados por mais 20 minutos 50 °C.

Mediu-se a absorbância a 510 nm de cada solução.

- Preparo do branco: Misturou-se 0,1 mL de solução tampão acetato 100 mM, pH 4,5 e 3 mL da solução reagente GOPOD.

- Preparo do padrão D-glucose (em quadruplicata) – Misturou-se 0,1 mL de D-glucose (1mg/mL) e 3 mL de reagente GOPOD.

b) Medida do amido resistente

O amido resistente ficou contido no decantado de cada tubo. Para sua determinação, foi adicionado 2 mL de KOH 2 M com o objetivo de dissolver o decantado, os tubos foram submetidos a agitação em banho com gelo e deixados em agitador magnético por 20 min. Em seguida, foi adicionado 8 mL de solução tampão acetato 1,2 M, pH 3,8 em cada tubo, e imediatamente adicionou-se 0,1 mL de AMG. Agitou-se bem os tubos e estes foram colocados em banho a 50 °C, por 30 minutos sob agitação intermitente em agitador de tubos.

Transferiu-se o conteúdo dos tubos para um balão volumétrico de 100 mL, o volume foi ajustado com água destilada e alíquotas foram centrifugadas (1500 g) por 10 minutos. O sobrenadante foi separado, o qual esse contém o amido resistente hidrolisado em glucose e alíquotas (1 alíquota para cada repetição de cada amostra) de 0,1 mL do sobrenadante (em duplicata) foram transferidas para os tubos, adicionou-se 3 mL de GOPOD e em seguida incubados a 50 °C por 20 minutos.

Mediu-se a absorbância a 510 nm de cada solução, do branco e do padrão.

Para o cálculo do amido resistente e não resistente utilizou-se o programa MegaCalc™ (MEGAZYME, 2008) que se baseia nas seguintes equações:

a) Amido resistente (g/100g amostra)

$$Amido\ resistente = \Delta E \times F \times \frac{100}{0,1} \times \frac{1}{1000} \times \frac{100}{W} \times \frac{162}{180}$$

ou seja,

$$Amido\ resistente = \Delta E \times \frac{F}{W} \times 90$$

b) Amido não resistente (Solubilizado) Amido (g/100g amostra) e amido total

$$Amido\ não\ resistente = \Delta E \times F \times \frac{100}{0,1} \times \frac{1}{1000} \times \frac{100}{W} \times \frac{162}{180}$$

ou seja,

$$\text{Amido não resistente} = \Delta E \times \frac{F}{W} \times 90$$

$$\text{Amido total} = \text{amido resistente} + \text{amido não resistente}$$

Onde:

- ΔE = absorvância (reação) obtida para cada amostra
- F = Conversão da absorvância para microgramas (a absorvância obtida para 100 μg de D-glucose na reação de GOPOD é determinada e $F = 100$ (μg de D-glucose) dividida pela absorvância de GOPOD para 100 μg de D-glucose.
- $100/0,1$ = volume de correção (0,1 mL obtido de 100 mL).
- $1/1000$ = conversão de microgramas para miligramas
- W = massa em base seca da amostra analisada = ou seja: massa \times (100-umidade)/100].
- $100/W$ = fator para a presença de AR ou amido não resistente como percentagem da massa de amostra.
- $162/180$ = fator para converter a D-glucose livre para D-glucose anidra, como ela se apresenta no amido. (180 = massa molecular D-glucose livre e 162 = massa molecular da glucose anidra)